



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

**POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)**

ESTUDIO TERMOQUÍMICO DE LOS COMPUESTOS MALEIMIDA Y N, N'-(1,3-FENILENO) DIMALEIMIDA

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
ÁREA FISICOQUÍMICA**

PRESENTA:

I.Q. ARTURO SALINAS BENÍTEZ

DIRECTOR DE TESIS

DRA. MARÍA PATRICIA AMADOR RAMÍREZ

PUEBLA, PUEBLA.

JULIO 2021



Este trabajo de tesis fue desarrollado en el Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, bajo la dirección de la Dra. María Patricia Amador Ramírez, con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de una beca con número 732502 . Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis.



Los resultados del presente trabajo fueron presentados en:

- 7° ENCuentro Interno con la Calorimetría efectuado el 08 de noviembre de 2019 en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- XXIV Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas, efectuado en el Centro de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla del 11 al 15 de noviembre de 2019 en Puebla, Puebla.

Quiero dedicar este trabajo de tesis a mi hijo y a mi esposa, quienes siempre estuvieron a mi lado en todo momento, brindándome su amor y cariño incondicional. Mi familia es lo mejor y más valioso que el creador me ha dado.

“ Todo aquello que el hombre ignora, no existe para él.

**Por eso el universo de cada uno se resume al
tamaño de su saber ”.**

-Albert Einstein.

Agradecimientos:

Al forjador de mi camino, a mi padre celestial, el que me acompaña y siempre me levanta de mi continuo tropiezo, al creador.

A mi hijo Eduardo por ser la alegría más grande de mi vida y el pilar fundamental de mi existencia.

A mi esposa Rosario quien ha sido mi principal apoyo en todo este tiempo, gracias por todo tu cariño, amor incondicional, paciencia y sobre todo por nunca dejar de confiar en mí.

A mi mamá Carolina por brindarme su amor, apoyo, comprensión y sobre todo confianza durante toda mi vida.

A la Dra. Paty Amador por siempre estar dispuesta a compartir sus conocimientos y enseñanzas, por su invaluable apoyo durante mi formación profesional, por su confianza en mí, pero sobre todo por brindarme su amistad.

Un agradecimiento especial a la Dra. Karina Salas López, por compartir sus conocimiento y experiencia durante el desarrollo del presente trabajo.

A mis amigos y compañeros del laboratorio, Juan, Omar y al Dr. Ramos por sus consejos y apoyo durante mi estancia, así como a mis amigos de generación, Toño, Isaías, Carlos, Sheila y Cinthia por motivarme y hacer mas divertido cada día, por su amistad invaluable.

A mis amigos Toño y Alex por el apoyo para la realización de los espectros de IR y RMN.

A cada uno de los doctores que integran la comisión revisora, por sus valiosas correcciones, sugerencias y comentarios, los cuales contribuyeron a mejorar la calidad de este trabajo, pero sobre todo por el tiempo que dedicaron a la revisión del presente.

Dr. Aaron Rojas Aguilar

Dr. Henoc Flores Segura

Dr. Juan Manuel Solano Altamirano

Dr. Fernando Ramos Mendoza

ÍNDICE

Índice de figuras	9
Índice de tablas	11
Resumen	13
Introducción	14
Objetivos.....	19
1. Antecedentes	21
1.1 Generalidades de los compuestos en estudio.....	21
1.2 Estudios termoquímicos de imidas cíclicas	23
1.3 Análisis térmico.....	25
1.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	26
1.3.1.1 Calibración del DSC.....	28
1.3.1.2 Pureza, entalpía y temperatura de fusión.....	29
1.3.1.3 Determinación de la capacidad calorífica.....	35
1.3.2 Obtención de entalpías de sublimación y vaporización por termogravimetría.....	38
1.3.2.1 Ajuste de la entalpía a la temperatura de referencia	42
1.3.3 Calorimetría de combustión.....	43
1.3.3.1 Termograma del experimento de combustión	46
1.3.3.2 Energía de combustión.	47
1.3.3.3 Entalpía de formación.....	50
2. Parte experimental	53
2.1 Determinación de la pureza, entalpía y temperatura de fusión por DSC	53
2.2 Determinación de la capacidad calorífica por DSC	55
2.3 Determinación de las entalpías de sublimación y vaporización por TGA	56
2.4 Calorimetría de combustión	57
2.4.1 Calibración del calorímetro de combustión	57
2.4.2 Determinación de la energía de combustión	59
3. Métodos de estimación de propiedades termoquímicas.....	63
3.1 Estimación de propiedades termodinámicas basadas en la contribución de grupos de los compuestos puros.....	59
3.1.1 Método de estimación tipo Benson.....	59

3.1.2 Método de estimación tipo Gani	65
3.1.2.1 Grupos de primer orden	66
3.1.2.2 Grupos de segundo orden	67
3.1.2.3 Grupos de tercer orden	68
3.1.3 Simulación de procesos: Aspen Plus	68
3.1.3.1 Estimación de propiedades	69
4. Análisis y discusión de resultados	76
4.1. Caracterización espectroscópica	76
4.2. Calorimetría diferencial de barrido	78
4.2.1 Pureza, temperatura y entalpía de fusión	78
4.2.2 Determinación de la capacidad calorífica	80
4.3 Entalpía de cambio de fase	82
4.4 Calorimetría de combustión	89
4.4.1 Energía de combustión	89
4.4.2 Entalpía de combustión y de formación en fase cristalina	93
4.4.3 Entalpía de formación en fase gaseosa experimental	89
4.5 Estimación de la entalpía de formación en fase gaseosa.	91
Conclusiones	99
Bibliografía	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estructura química de la MDA y la MPDM	16
Figura 1.2. Reacción de síntesis de la MDA a partir del anhídrido maleico.	17
Figura 1.3. Síntesis de la MPDM.	17
Figura 1.4. Estimación de la entalpía de formación de la MDA a partir de correlaciones entálpicas.	18
Figura 1.5. Tipos de DSC de flujo de calor.	22
Figura 1.6. DSC de compensación de potencia de la marca Perkin-Elmer.	23
Figura 1.7. a) Diagrama de fases sólido-líquido cuando existe miscibilidad total en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida; b) Termograma obtenido por DSC, mostrando un pico de fusión.	28
Figura 1.8. Efecto de la pureza sobre la forma del pico y temperatura de fusión del ácido benzoico.	30
Figura 1.9. Representación del método de comparación de los tres pasos para la determinación de la capacidad calorífica.	32
Figura 1.10. Ruta teórica para calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K.	37
Figura 1.11. a) Calorímetro adiabático; b) Calorímetro isoperibólico; c) Calorímetro de flujo.	38
Figura 1.12. Esquema de un calorímetro de combustión isoperibólico.	41
Figura 1.13. Termograma representativo de combustión.	41
Figura 1.14. Ruta teórica para determinar ΔU_{IBP}	43
Figura 1.15. Ruta teórica para determinar $\Delta_C U^\circ$	44
Figura 2.1. Disposición espacial del ácido benzoico y de la MPDM.	56
Figura 3.1. Ejemplo de descripción de una molécula mediante el uso de grupos de primer orden.	61
Figura 3.2. Diferentes situaciones relacionadas al solapamiento de grupos de segundo orden.	62
Figura 4.1. RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , $\delta = \text{ppm}$) MDA.	71
Figura 4.2. RMN ^1H (500 MHz, DMSO-d_6 , $\delta = \text{ppm}$) MPDM.	72

Figura 4.3. Termograma de fusión del compuesto MDA.....	73
Figura 4.4. Termograma de fusión del compuesto MPDM.....	74
Figura 4.5. Termograma representativo de la MDA.	78
Figura 4.6. Termograma representativo de la MPDM.	80
Figura 4.7. Estructura de rayos x de la MDA.....	83
Figura 4.8. Incrementos entálpicos en fase gaseosa cuando a la MDA se le adiciona el grupo fenilmaleimida, y a la ftalimida se le adiciona el grupo fenilftalimida.....	90

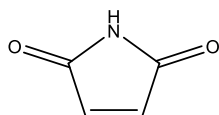
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Estudios termoquímicos reportados de imidas cíclicas.	19
Tabla 1.2. Principales técnicas de análisis térmico.	20
Tabla 1.3. Especificaciones del equipo DSC-Q2000 de TA instruments.	23
Tabla 1.4. Materiales de referencia comúnmente empleados en la calibración de un DSC.	24
Tabla 2.1. Condiciones experimentales utilizadas para determinar pureza, entalpía y temperatura de fusión por DSC.	49
Tabla 2.2. Intervalos de temperatura utilizados para determinar capacidades caloríficas por DSC.	51
Tabla 2.3. Experimentos de combustión para la calibración del calorímetro de combustión convencional.	53
Tabla 3.1. Métodos para estimar la entalpía de formación estándar en Aspen Plus.	64
Tabla 4.1. Datos de pureza, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC.	74
Tabla 4.2. Capacidad calorífica a presión constante en fase cristalina de la MDA.	75
Tabla 4.3. Capacidad calorífica a presión constante en fase cristalina de la MPDM.	76
Tabla 4.4. Datos experimentales y entalpía de sublimación de la MDA mediante TG en régimen dinámico.	78
Tabla 4.5. Datos experimentales y entalpía de vaporización de la MDA mediante TG en régimen dinámico.	79
Tabla 4.6. Datos experimentales y entalpía de sublimación de la MPDM mediante TG en régimen dinámico.	80
Tabla 4.7. Entalpías de sublimación a 298.15 K de la MDA y de la MPDM.	84
Tabla 4.8. Propiedades físicas de los compuestos utilizados en este trabajo.	85
Tabla 4.9. Experimentos de combustión de la MDA a $p^0 = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	86
Tabla 4.10. Experimentos de combustión de la MPDM a $p^0 = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	87

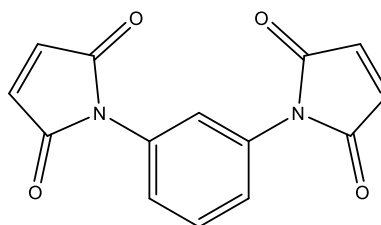
Tabla 4.11. Energía de combustión específica, energía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar de la fase cristalina de los compuestos en estudio a $T = 298.15\text{ K}$ y $p^{\circ} = 0.1\text{ MPa}$	89
Tabla 4.12. Entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa obtenida experimentalmente a $T = 298.15\text{ K}$ y $p^{\circ} = 0.1\text{ MPa}$	90
Tabla 4.13. Grupos tipo Benson utilizados para la obtención del rsc de la MDA.....	91
Tabla 4.14. Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas por contribuciones de grupo tipo Benson.	93
Tabla 4.15. Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas por contribuciones de grupo tipo Benson.	94
Tabla 4.16. Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas por contribuciones de grupo tipo Gani.....	95
Tabla 4.17. Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas en Aspen Plus por contribuciones de grupo tipo Benson.	96
Tabla 4.18. Comparación de las entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa, obtenidas por diferentes alternativas para los compuestos estudiados.	98

RESUMEN

El trabajo de investigación presentado en esta tesis comprende la determinación experimental de las propiedades termoquímicas de la 1H-Pirrol-2,5-diona y un derivado de la misma: la N,N'-(1,3-fenileno) dimaleimida, cuyas estructuras se muestran en la figura 1.



1H-Pirrol-2,5-diona



N, N'-(1,3-fenileno) dimaleimida

Figura 1. Estructura química de la 1H-Pirrol-2,5-diona y la N,N'-(1,3-fenileno) dimaleimida.

Para este estudio se usaron la calorimetría de combustión y dos técnicas de análisis térmico: la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la termogravimetría (TG). Como primer paso, se aseguró que los dos compuestos en estudio tuvieran una pureza mayor al 99 %, para ello fue necesario purificar uno de ellos. Posteriormente, se determinaron la temperatura y entalpía de fusión, así como la capacidad calorífica, utilizando la técnica de DSC. Por TG se obtuvieron las entalpías de sublimación molares [$\Delta_{cr}^g H_m$] a $T = 298.15$ K. Utilizando calorimetría de combustión se determinaron las energías de combustión molar estándar [$\Delta_c U_m^\circ$]. A partir de estas propiedades, se calcularon las entalpías de formación molar estándar [$\Delta_f H_m^\circ$] en las fases cristalina y gaseosa a $T = 298.15$ K. Las entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa [$\Delta_f H_m^\circ(g)$] para los dos compuestos, también fueron calculadas mediante estimaciones por métodos de contribuciones de grupo y un programa de optimización de procesos químicos llamado Aspen Plus el cual contiene la base de datos más amplia entre los simuladores de procesos comerciales, esto con el objetivo de determinar el error al utilizar este tipo de programas.

INTRODUCCIÓN

La ciencia cambia nuestra percepción del mundo y contribuye al entendimiento de nuestro lugar en el mismo. Cualquier profesión debe aplicar la ciencia de manera creativa para el desarrollo de procesos y productos en beneficio de todos y cada uno de los seres vivos que habitamos el planeta. Una ciencia de gran importancia desde el inicio de los tiempos es la química, la cual como ciencia central sirve de apoyo y contribuye al desarrollo de muchas otras disciplinas como la biología, la geología, la física, la paleontología, etc. Con tan solo observar el medio que nos rodea podemos darnos cuenta de que el mundo está integrado por una infinidad de componentes inertes o vivos, y que todos ellos están constituidos por sustancias químicas de diversas estructuras. El campo de estudio de la química es muy extenso, razón por la cual se le ha dividido en ciertas ramas, entre las que destacan: la química general, la química orgánica, la química inorgánica, la química física, la química analítica, la química macromolecular y la química aplicada. Esta última se refiere a la interacción de la química con otras ciencias, como física, biología, geología y también con otras áreas del conocimiento como medicina o ingeniería.

La química física estudia los principios físicos que rigen las propiedades y el comportamiento de los sistemas químicos. Los principios de la química física constituyen la base de muchas de las ramas de la química.¹ El desarrollo del presente trabajo se basa principalmente en los postulados de la termodinámica, la cual es la rama de la física que describe la transformación de la energía en sus diferentes formas a nivel macroscópico. La termodinámica incluye la parte clásica y la parte estadística de la materia.² El estudio formal de la termodinámica inició en los comienzos del siglo XIX a partir de las consideraciones sobre la potencia motriz del calor y la capacidad de los cuerpos para producir trabajo. Hoy en día, su alcance es mucho mayor, enfocándose principalmente en estudiar los sistemas y cómo interaccionan con su entorno.³ Como en todas las ciencias, la base de la termodinámica es la observación experimental y todos los fenómenos observados están formalizados en leyes básicas que se conocen como primera, segunda, tercera y ley cero de la termodinámica.

En la naturaleza, todas las actividades tienen que ver con cierta interacción entre la energía y la materia, por consiguiente, es difícil imaginar un área que no se relacione de alguna manera con la termodinámica. Los principios derivados de la termodinámica y otras ciencias se utilizan muy



frecuentemente para analizar y diseñar objetos destinados a satisfacer las necesidades humanas. Por ejemplo, los ingenieros utilizan la termodinámica para diseñar o mejorar el rendimiento de los procesos y así obtener como consecuencia, el aumento en la producción de un producto deseado, la reducción del consumo de un recurso escaso, una disminución en los costes totales o un menor impacto ambiental.

La estructura y la energía son dos conceptos íntimamente relacionados en química. Ambos conceptos dependen de los átomos, los tipos de enlace, ángulos de enlace y ángulos de torsión que forman la estructura molecular. Cualquier reacción química va acompañada normalmente de un intercambio de energía con el medio externo. Este hecho se debe a que el estado energético de los productos obtenidos es diferente al de los reactivos de partida. Los reordenamientos de átomos que ocurren durante las reacciones químicas involucran tanto la ruptura como la formación de enlaces químicos. La ruptura de enlaces va acompañada de absorción de energía en forma de calor del entorno, por el contrario, la formación de enlaces genera la liberación de energía. Una rama importante de la termodinámica es la termoquímica, la cual tiene como objetivo el estudio de los cambios de energía en forma de calor que acompañan a una reacción química o a un proceso fisicoquímico.⁴ En termoquímica, a partir de métodos experimentales como la calorimetría y la aplicación de las leyes de la termodinámica, es posible determinar la magnitud de la energía absorbida o liberada en una reacción química o en cambios de estados de agregación.

La entalpía de una reacción se puede calcular a partir de la entalpía estándar de formación de cada reactante. Esta propiedad termodinámica fundamental se define como el cambio de entalpía que ocurre en la formación de un mol de compuesto a partir de las especies elementales que lo componen en sus estados estándar y a una temperatura constante. El estado estándar de un sólido se refiere a la sustancia pura en fase sólida bajo una presión de un bar; para un líquido, es el compuesto puro a una presión de un bar; y para un gas, el estado estándar es aquel en el que el compuesto puro se comporta como un gas ideal a una presión de un bar.^{1, 5, 6} La temperatura no se incluye en la definición de estado estándar y los datos que se reportan en tablas termoquímicas se encuentran a una temperatura de referencia, generalmente a 298.15 K.

La entalpía estándar de formación, $\Delta_f H^\circ$, desde el punto de vista molecular, es una propiedad proporcional a la energía requerida para integrar los átomos en la estructura molecular e incluye efectos estéricos y conformacionales. Para compuestos en fase condensada, la $\Delta_f H^\circ$ además incluye las energías de interacción intermoleculares. De esta manera, para obtener el valor de la entalpía de formación en fase gaseosa, es necesario sustraer a la entalpía de formación en fase cristalina las energías intermoleculares y de red cristalina, las cuales están incluidas en la entalpía de sublimación. Si la entalpía estándar de formación correspondiera al compuesto en fase líquida habría que restar la contribución de las energías intermoleculares, las cuales se encuentran incluidas en la entalpía de vaporización. Esta entalpía se puede obtener por métodos experimentales, métodos computacionales (basados en cálculos teóricos utilizando por ejemplo cálculos *ab initio*) y por métodos de estimación, estos últimos basados principalmente en contribuciones de grupo. Hasta ahora se considera, que los valores más exactos y precisos de las propiedades termoquímicas son los obtenidos por técnicas experimentales, utilizando equipos calibrados y métodos estandarizados, sin embargo, la investigación científica moderna ha exigido una creciente sinergia entre la química experimental y la computacional.

Experimentalmente el valor de la entalpía de formación estándar de un compuesto se puede determinar a partir de las energías de combustión, las cuales son obtenidas por calorimetría de combustión. En esta técnica se lleva a cabo un proceso destructivo en una atmósfera con exceso de oxígeno, lo cual promueve la ruptura completa del esqueleto carbonado del compuesto en estudio, hasta la formación de CO_2 (g), H_2O (l) si sólo están presentes carbono, hidrógeno y oxígeno. Si hay presencia de nitrógeno además se formarán N_2 (g) y residuos ácidos.

La química computacional es una rama de la química que usa la simulación por computadora para ayudar a resolver problemas químicos complejos. Utiliza métodos de química teórica, incorporados en eficientes programas de computadora, para calcular las estructuras, las interacciones y las propiedades de las moléculas,⁷ enfocándose principalmente en la predicción de las propiedades energéticas de las moléculas. Los cálculos computacionales proporcionan información sobre estructuras moleculares y electrónicas⁸ y también permiten predecir entalpías de formación muy cercanas a las obtenidas mediante valores experimentales. Los métodos teóricos se utilizan cada vez con mayor frecuencia, ya que a través de ellos se pueden obtener propiedades que experimentalmente sería difícil medir, debido a una síntesis o purificación

complicadas, o a los costos elevados de los compuestos de interés. Ahora bien, estos métodos teóricos tienen como limitante el tamaño de la molécula y los costos computacionales altos.

Los métodos de estimación se basan principalmente en un análisis de la estructura molecular de una sustancia la cual determina el valor de las propiedades termodinámicas. Así, cada sustancia se considera que está formada por la unión de grupos estructurales que se definen convenientemente. A cada uno de ellos se le asigna un determinado valor como contribución o aporte a dicha propiedad, suponiendo que es la misma en todo compuesto donde esté presente. Es importante mencionar que los métodos de estimación son estructurados a partir del análisis y correlación de valores experimentales. Existen varios métodos para estimar las propiedades termoquímicas, los principales son los basados en contribuciones de grupos, como son los de tipo Benson, los de Marrero-Gani, Constantino-Gani, Yalkowsky, entre otros.⁹ Actualmente existen diversas bases de datos de contribuciones de grupos que sirven para estimar las propiedades termoquímicas de compuestos cuyos valores experimentales no están reportados, sin embargo, no siempre se encuentran en la bibliografía los valores de contribución de los grupos que conforman una molécula. Por esto, es necesario incrementar el estudio experimental o computacional de diferentes compuestos para aumentar la base de datos de las propiedades termoquímicas y a partir de estas, calcular un mayor número de contribuciones de grupo que sirvan para estimar o mejorar las propiedades de cada vez más compuestos.

En el diseño de procesos de la industria química muy frecuentemente son utilizados programas que modelan y simulan diversos tipos de procesos para los cuales existe un flujo continuo de materiales y energía. Estos programas compilan bases de datos de varias propiedades físicas y químicas, entre ellas las propiedades termoquímicas como son, las entalpías de formación. Así también, en estos programas se encuentran reunidos valores de contribuciones de grupo correspondientes a los métodos de estimación más confiables. De esta manera, si una propiedad requerida no se encuentra en la base de datos, su valor es estimado aplicando un determinado método. Un programa muy utilizado por las industrias química y petroquímica es el Aspen Plus, el cual tiene la base de datos más amplia entre los simuladores de procesos comerciales.

En el presente trabajo se determinaron las capacidades caloríficas en fase cristalina, las entalpías de cambio de fase y las entalpías de formación en fase cristalina y gaseosa para dos compuestos: el 1H-Pirrol-2,5-diona o maleimida y el N,N'-(1,3-fenileno) dimaleimida. Así también, a partir

de los valores experimentales de la entalpía de formación en fase gaseosa de estos compuestos, se mejoró el valor de la corrección de la tensión de anillo (rsc por sus siglas en inglés) de la MDA, así como el valor de la contribución del grupo $N(C_B)(CO)_2$, ambos propuestos por Salas et al.¹⁰

Las maleimidas poseen en su estructura un ciclo insaturado, lo que representa un punto de partida en la obtención de productos sintéticos en la química orgánica y macromolecular. La versatilidad química de las maleimidas viene dada también por el hecho de que su doble enlace carbono-carbono reacciona fácilmente con grupos hidroxilo, amino o tiol para formar enlaces estables carbono-oxígeno, carbono-nitrógeno o carbono-azufre respectivamente. Se han encontrado aplicaciones de las maleimidas y algunos de sus derivados en las áreas de ingeniería (recubrimientos, películas de transistores, impresión 3D, materiales electrónicos, polímeros ópticamente activos, agentes estabilizantes, vulcanizantes, agentes antibacterianos) y aplicaciones biomédicas (anticancerígenos, compuestos para fármacos, biosensores, microencapsulación, modificación de la hemoglobina).¹¹ Hasta el día de hoy no existen suficientes estudios sobre las entalpías de cambio de fase, entalpías de formación o capacidades caloríficas de las maleimidas y algunos de sus derivados, esto a pesar de las múltiples aplicaciones que pueden tener.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar las entalpías de formación en fase condensada y fase gaseosa de la 1H-Pirrol-2,5-diona y de la N, N'-(1,3-fenileno) dimaleimida y establecer una correlación entre estas propiedades y la estructura química de cada compuesto.

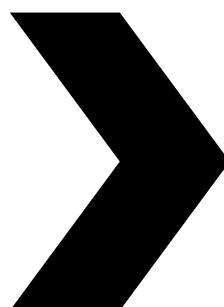
OBJETIVOS PARTICULARES

- 1.- Determinar la temperatura de fusión, la entalpía de fusión y las capacidades caloríficas en fase sólida a presión constante de los compuestos mencionados mediante calorimetría diferencial de barrido.
- 2.- Obtener experimentalmente los valores de la energía de combustión estándar de los compuestos en estudio utilizando un calorímetro isoperibólico de bomba estática. A partir de estos valores, calcular las respectivas entalpías de formación estándar en fase cristalina.
- 3.- Determinar las entalpías de sublimación y/o vaporización bajo un régimen dinámico de temperatura de los compuestos de interés utilizando termogravimetría. A partir de estos valores, junto con las entalpías de formación en fase cristalina, calcular la entalpía de formación estándar en fase gaseosa para los dos compuestos.
- 4.- Aplicar el método de estimación por contribución de grupos tipo Benson y Gani, así como el software de optimización de procesos químicos Aspen Plus para calcular las entalpías de formación en fase gaseosa y compararlas con aquellas obtenidas experimentalmente.
- 5.- Interpretar los resultados de las propiedades termoquímicas obtenidas, en términos de las interacciones intramoleculares, intermoleculares y la estructura molecular.



CAPÍTULO

1



ANTECEDENTES

1.1 GENERALIDADES DE LOS COMPUESTOS EN ESTUDIO

MDA

MPDM

21

farmacéuticos,^{16, 17} reactivos de reticulación para cauchos naturales,^{18, 19} resinas de encapsulación de circuitos integrados,²⁰ adhesivos estructurales para el reforzamiento de compuestos en la industria espacial,²¹ modificadores para la industria de los plásticos,²² entre otras.

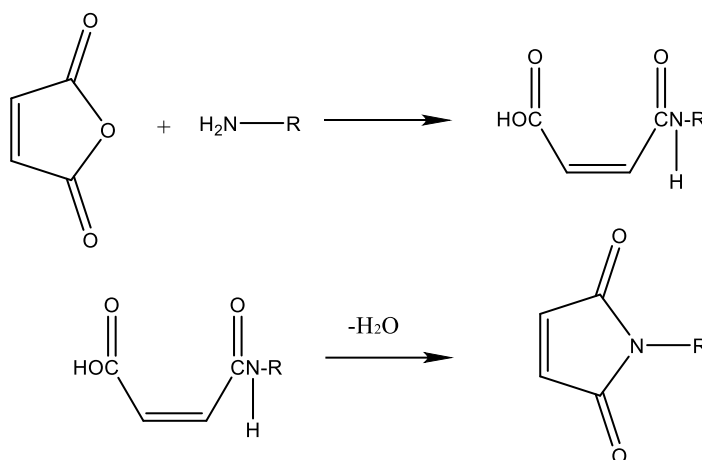


Figura 1.2. Reacción de síntesis de la MDA a partir del anhídrido maleico.¹³

Otra clase de derivados de la MDA son las bismaleimidas las cuales en general son compuestos termoestables, que han sido utilizadas en muchos campos industriales debido a sus propiedades químicas y mecánicas excelentes tales como estabilidad térmica alta, buena resistencia a la llama, resistencia elevada a la corrosión.^{23, 24}

En particular, la MPDM se utiliza como aditivo para mejorar las propiedades térmicas y de resistencia de los materiales poliméricos.²⁵ También se ha utilizado como modificador de las propiedades de resistencia al desgarro del caucho.²⁶ Otra aplicación importante de estos compuestos es como aditivos electrolíticos en la batería de ion litio.²⁷ La reacción de síntesis de la MPDM se muestra en la figura 1.3.²⁸

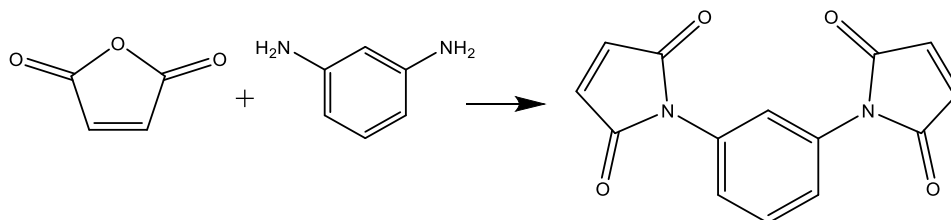


Figura 1.3. Síntesis de la MPDM.²⁸

1.2 ESTUDIOS TERMOQUÍMICOS DE IMIDAS CÍCLICAS

En nuestro grupo de investigación, se han estudiado derivados de la ftalimida desde el punto de vista termoquímico, ^(29, 30, 31) los cuales contienen el grupo imida formando un ciclo. Así también, realizando una revisión bibliográfica, se encontraron algunos otros trabajos de compuestos que contienen este grupo. En la Tabla 1.1 se muestran los compuestos y las propiedades termoquímicas que se han determinado, así como las técnicas utilizadas y las referencias correspondientes. De la revisión realizada, para la MDA no se encontraron estudios experimentales, sin embargo, hay un trabajo de Matos y colaboradores ³² en el cual se calculó la entalpía de formación en fase gaseosa por métodos teóricos y correlacionando incrementos entálpicos. Este análisis se muestra en el esquema de la figura 1.4. Como se puede observar, se determinó la contribución entálpica del grupo metilo en la posición N utilizando los valores reportados de la N-metilftalimida ³³/ftalimida ³⁴ y posteriormente este valor se restó a la N-metilmaleimida ³³ para obtener un valor de entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa de la MDA ³² de $-233.2 \pm 3.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

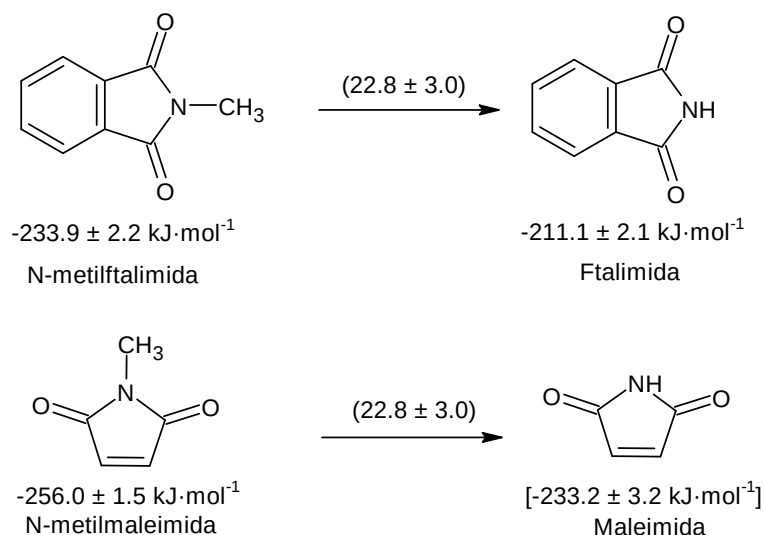
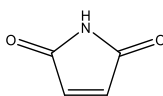
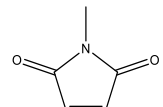
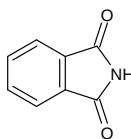
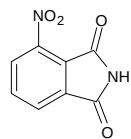
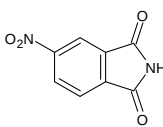
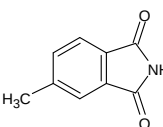
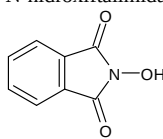
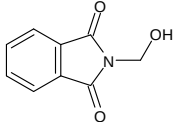
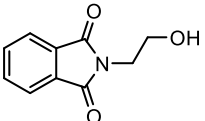


Figura 1.4. Estimación de la entalpía de formación de la MDA (valor encerrado por corchetes) a partir de correlaciones entálpicas.³²

Tabla 1.1. Estudios termoquímicos reportados de imidas cíclicas.

Nombre	$\frac{\Delta_c U^\circ(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_c H^\circ(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{C_p(\text{cr})}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	Técnicas
Maleimida 	---	---	---	---	235.7	---	Cálculos teóricos. ³²
					233.2 ± 3.4		Correlación entre incrementos entálpicos. ³²
Metil-maleimida 	2354.4 ± 1.3	2352.8 ± 1.3	329.3 ± 1.4	75.3 ± 0.5	256.0 ± 1.5	---	Calorimetría de combustión, efusión de Knudsen, DSC. ³³
Ftalimida 	3545.2 ± 1.3	3544.6 ± 1.3	318.0 ± 1.7	106.9 ± 1.2	211.1 ± 2.1	0.924 ± 0.010	Calorimetría de combustión, Microcalorimetría de alta temperatura, ³⁴ DSC. ²⁹
3-Nitroftalimida 	3401.4 ± 1.1	3396.4 ± 1.1	323.3 ± 1.5	126.27 ± 0.4	197.0 ± 1.6	0.997 ± 0.002	Calorimetría de combustión, TG/DSC, DSC. ²⁹
4-Nitroftalimida 	3385.3 ± 0.5	3380.4 ± 0.5	339.4 ± 1.1	126.98 ± 0.5	212.4 ± 1.3	0.833 ± 0.005	Calorimetría de combustión, TG/DSC, DSC. ²⁹
4-metilftalimida 	4192.1 ± 1.5	4192.7 ± 1.5	349.3 ± 1.9	108.34 ± 0.4	241.0 ± 1.9	1.121 ± 0.002	Calorimetría de combustión, TG/DSC, DSC. ²⁹
N-hidroxiftalimida 	3524.3 ± 3.0	3522.4 ± 3.0	340.2 ± 2.0	123.5 ± 0.7	216.7 ± 2.1	1.177	Calorimetría de combustión, TG/DSC, DSC. ³⁰

Continuación tabla 1.1.

Nombre	$\Delta_c U^\circ(\text{cr})$ $\frac{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\Delta_c H^\circ(\text{cr})$ $\frac{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\Delta_f H^\circ(\text{cr})$ $\frac{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{cr})$ $\frac{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\Delta_f H^\circ(\text{g})$ $\frac{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$C_p(\text{cr})$ $\frac{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	Técnicas
N-(hidroximetil)ftalimida 	4027.3 ± 2.1	4026.7 ± 2.1	515.3 ± 1.9	116.7 ± 0.4	398.6 ± 1.9	1.221	Calorimetría de combustión, TG/DSC, DSC. ³⁰
N-(2hidroxietil)ftalimida 	4687.1 ± 2.4	4687.7 ± 2.4	533.6 ± 2.0	115.8 ± 0.5	417.8 ± 2.0	1.264	Calorimetría de combustión, TG/DSC, DSC. ³⁰

1.3 ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico lo conforman un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de las sustancias. Cuando una sustancia pura o un material se calienta o se enfría, puede sufrir cambios tales como: fusión, sublimación, solidificación, cristalización, descomposición y oxidación térmica. En general estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura o el tiempo, y en una atmósfera determinada. En la tabla 1.2 se presenta una clasificación primaria de las principales técnicas de análisis térmico (termoanalíticas y calorimétricas).³⁵

Tabla 1.2. Principales técnicas de análisis térmico.³⁵

Propiedad	Método	Abreviación
Temperatura	Análisis de curva de enfriamiento /calentamiento	----
Diferencia de temperatura	Análisis Térmico Diferencial	DTA
Calor	Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC
Masa	Análisis termogravimétrico Termogravimetría	TGA TG
Propiedades mecánicas	Análisis termomecánico	TMA

En el presente trabajo se utilizaron dos técnicas de análisis térmico: DSC y TG. Por medio de la técnica de DSC se determinaron pureza, capacidades caloríficas, entalpías y temperaturas de fusión. A través de la técnica de TG se obtuvo indirectamente la entalpía de sublimación a una temperatura promedio y después se calculó a $T = 298.15 \text{ K}$.

1.3.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La DSC es una técnica dinámica experimental que permite determinar la diferencia en la cantidad de energía en forma de calor entre una muestra y un material de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos son sometidos a un calentamiento o enfriamiento. Es un método de medición bien establecido y utilizado en un amplio número de industrias para aplicaciones farmacéuticas, poliméricas, en nanomateriales y productos alimenticios entre muchas otras. Los efectos térmicos pueden ser registrados rápidamente sobre un intervalo amplio de temperatura usando cantidades de compuesto del orden de miligramos.

De acuerdo con el diseño y principio de medición, los calorímetros diferenciales de barrido se clasifican en dos tipos:³⁶

DSC flujo de calor: En este tipo de DSC, la diferencia de velocidad de flujo de calor entre la muestra y la referencia se obtiene a través de la medición directa de la diferencia de temperatura entre las mismas. A través de la calibración del calorímetro se obtiene la constante de proporcionalidad entre la diferencia de velocidad de flujo de calor y la temperatura.

De acuerdo con su sistema de medición los DSC de flujo de calor se clasifican en tres tipos:

- Tipo disco: el intercambio de calor se lleva a cabo por medio de un disco el cual sirve como soporte para las muestras sólidas.
- Tipo torreta: donde el intercambio de calor se lleva a cabo a través de pequeños cilindros huecos los cuales sirven como un soporte de muestra elevado.
- Tipo cilindro: donde el intercambio de calor entre las cavidades cilíndricas de la muestra y el horno se lleva a cabo en un material con baja conductividad térmica.

En la figura 1.5³⁶ se muestran los principales tipos de DSC tipo flujo de calor donde S (sample) representa la muestra y R (reference) la referencia.

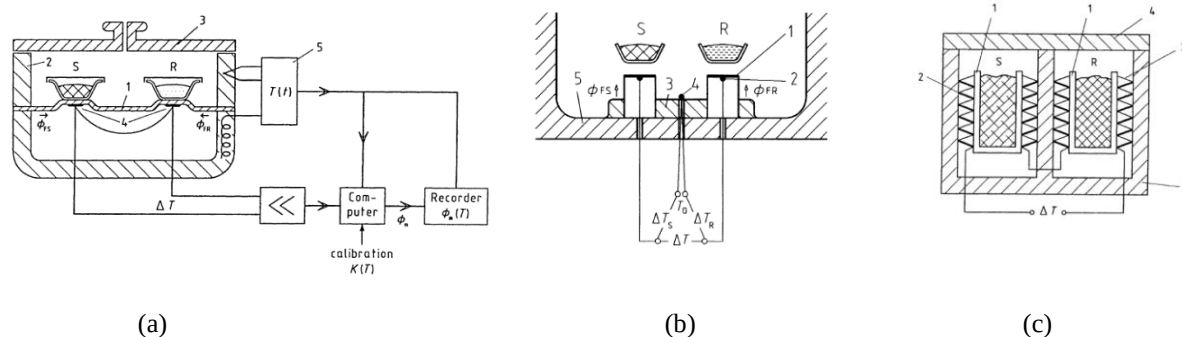


Figura 1.5. Tipos de DSC de flujo de calor. (a)Tipo disco: 1(disco), 2(horno), 3(tapa), 4(termopares), 5(controlador). (b)Tipo torreta: 1(plataforma elevada para muestra y referencia), 2(termopar), 3(cuerpo del horno), 4(termopar para medir ΔT), 5(horno de plata). (c)Tipo cilindro: 1(contenedores para la muestra y referencia), 2(termopares), 3(horno), 4(tapa).³⁶

DSC de compensación de potencia: En este tipo de DSC se mide la potencia que se debe aportar o retirar del sistema para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura. El sistema de medición está compuesto por dos micro hornos idénticos montados sobre un bloque de aluminio termostatzado. Los hornos normalmente están fabricados de una aleación de platino-iridio, cada uno de los cuales tiene un sensor de temperatura (termómetro de resistencia de platino) y una resistencia de calentamiento fabricada con alambre de platino (figura 1.6³⁶) ambos sistemas de medición separados uno del otro y colocados en un entorno a temperatura constante. Durante el calentamiento, se suministra la misma potencia a los dos micro hornos a través de un circuito de control para cambiar su temperatura media de acuerdo con la velocidad de calentamiento programada. Si la simetría térmica es ideal, la temperatura de los micro hornos es siempre la misma. Cuando hay una asimetría originada por un proceso endotérmico o exotérmico, la potencia de entrada es proporcional a la diferencia de temperatura y se registra en función de la temperatura de referencia o el tiempo, visualizándose como una desviación de la línea base. Estas desviaciones dependen de la cantidad de energía que se haya suministrado a la muestra respecto a la referencia.

En este trabajo se utilizó un DSC-Q2000 de flujo de calor de la marca TA Instruments (y cuyas especificaciones son indicadas en la tabla 1.3) para determinar pureza, temperatura y entalpía de fusión, así como, las capacidades caloríficas de los compuestos en estudio.

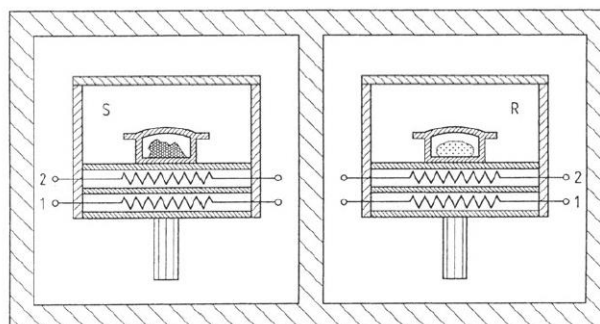


Figura 1.6. DSC de compensación de potencia de la marca Perkin-Elmer. S(sistema de medición de muestra con crisol, micro horno y tapa), R(Sistema de medición de la referencia análogo a S). 1(cable de calentamiento), 2(termómetro de resistencia).³⁶

Tabla 1.3. Especificaciones del equipo DSC-Q2000 de TA Instruments.³⁷

Rango de temperatura	Ambiente a 998.15 K
Con accesorios de enfriamiento (RCS)	183.15 K a 823.15 K
Exactitud de temperatura	± 0.1 K
Reproducibilidad de temperatura	± 0.01 K
Reproducibilidad calorimétrica	± 0.05 % (indio)
Precisión calorimétrica	± 0.05 % (indio)
Curvatura de línea base (-50 a 300)	$10 \mu W$
Sensibilidad calorimétrica	$0.2 \mu W$ (señal a ruido)

1.3.1.1 Calibración del DSC

La calibración es un requisito fundamental para cualquier instrumento de medición y consiste en el establecimiento de una relación cuantitativa entre los valores de una cantidad medida por un instrumento y los correspondientes valores obtenidos durante la medición de un estándar o material de referencia. Estos materiales de referencia deben cumplir las siguientes características:³⁸

- Ser fáciles de obtener en estado puro.
- Tener temperatura y entalpía de fusión perfectamente conocidas.
- Ser químicamente estables.
- No ser higroscópicos ni volátiles.

e) Ser de fácil manipulación para la medición.

La elección del material de referencia depende de la temperatura de fusión del compuesto a analizar.

En la tabla 1.4 se muestran algunos materiales de referencia utilizados en la calibración de un DSC.

Tabla 1.4. Materiales de referencia comúnmente empleados en la calibración de un DSC.³⁸

Material de referencia	Clasificación	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_{\text{fus}} / \text{K}$	$\Delta_{\text{fus}}h / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
Indio	Primario	114.818	429.75	28.6
Estaño	Primario	118.710	505.08	60.4
Aluminio	Secundario	26.9815	933.47	398.1
Zinc	Secundario	65.39	692.68	107.4

Para obtener resultados experimentales confiables, es necesario llevar a cabo la calibración del equipo, es decir, obtener la constante de calibración. Esta última está relacionada con la geometría y conductividad térmica del portaceldas. La constante de calibración K (adimensional) del calorímetro se determina por medio de la ecuación 1.1

$$K = \frac{m\Delta_{\text{fus}}h}{A_C} \quad (1.1)$$

donde $\Delta_{\text{fus}}h$ es la entalpía de fusión del material de referencia cuyo valor es conocido, m es la masa de la muestra, A_C es el área bajo la curva.

1.3.1.2 Pureza, entalpía y temperatura de fusión

El estudio termoquímico de un compuesto requiere de una pureza elevada del mismo, esto debido a que las propiedades termodinámicas están determinadas por la composición y estructura química del compuesto y además, son propiedades extensivas, es decir, dependen de la cantidad de sustancia. La presencia de impurezas puede provocar la obtención de valores erróneos en cada una de las propiedades calculadas. La obtención de la pureza mediante DSC se puede explicar mediante la propiedad coligativa del descenso de la temperatura de

congelación. El sistema más simple por considerar es aquel en el que la impureza presenta miscibilidad total en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida a presión constante, es decir, con la impureza forma una mezcla eutéctica ideal, donde la fracción molar del componente x se encuentra a partir del siguiente procedimiento:¹

Para el caso de una disolución formada por un disolvente A y un soluto B la condición de equilibrio en la temperatura de fusión a la presión de 1 bar, es aquella en la que los potenciales químicos del sólido A puro y de A en la disolución son iguales:

$$\mu_{A(\text{dis})} = \mu_{A(l)}^{\circ} + RT \ln a_A = \mu_{A(l)}^* + RT \ln a_A \quad (1.2)$$

donde $\mu_{A(l)}^*$ es el potencial químico del líquido A puro y a_A es la actividad de a en la disolución.

Igualando $\mu_{A(s)}^*$ con $\mu_{A(\text{dis})}^*$ en la temperatura de fusión estándar de la disolución T_{fus} resulta la ecuación 1.3

$$\begin{aligned} \mu_{A(s)}^*(T_{\text{fus}}, P) &= \mu_{A(\text{dis})}(T_{\text{fus}}, P) \\ \mu_{A(s)}^*(T_{\text{fus}}, P) &= \mu_{A(l)}^*(T_{\text{fus}}, P) + RT_{\text{fus}} \ln a_A \end{aligned} \quad (1.3)$$

Sabiendo que el potencial químico μ^* de una sustancia pura es igual a la energía de Gibbs molar G_m^* y despejando $\ln a_A$ se obtiene la ecuación 1.4:

$$\ln a_A = \frac{G_{m,A(s)}^* - G_{m,A(l)}^*}{RT_{\text{fus}}} = - \frac{\Delta_{\text{fus}} G_{m,A}(T_{\text{fus}})}{RT_{\text{fus}}} \quad (1.4)$$

donde $\Delta_{\text{fus}} G_{m,A}$ es ΔG_m para la fusión de A. La T_{fus} de la disolución es función de la actividad a_A de A en la disolución. Por otro lado, se puede considerar que T_{fus} es una variable independiente y tomar a_A como función de T_{fus} . Diferenciando la ecuación 1.4 y considerando el proceso de fusión $A(s) \rightarrow A(l)$ a presión constante y T_{fus} como una reacción cuyos reactivos son A(s) como reactivo y A(l) como producto resulta:

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{\text{fus}}} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T_{\text{fus}}} \left(- \frac{\Delta_{\text{fus}} G_{m,A}}{RT_{\text{fus}}} \right)_P \quad (1.5)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{\text{fus}}}\right)_P = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}}{RT_{\text{fus}}^2} \quad (1.6)$$

$$d \ln a_A = \left(\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}}{RT_{\text{fus}}^2}\right) dT_{\text{fus}} \text{ a presión constante} \quad (1.7)$$

donde $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}} (T_{\text{fus}})$ es la entalpía de fusión molar de la sustancia A pura a T_{fus} y 1 bar. Integrando 1.7 y considerando el estado 1 como la sustancia pura A, es decir: $T_{\text{fus1}} = T_{\text{fus}}^*$ donde T_{fus}^* = temperatura de fusión del compuesto A puro y el estado 2 un estado genérico con actividad $a_{\text{A,2}} = a_A$ y $T_{\text{fus2}} = T_{\text{fus}}^*$ se obtiene la ecuación 1.8:

$$\ln \frac{a_{\text{A,2}}}{a_{\text{A,1}}} = \int_1^2 \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}}{RT_{\text{fus}}^2} dT_{\text{fus}} \quad (1.8)$$

Utilizando $a_A = \gamma_A x_A$ donde γ_A es el coeficiente de actividad y x_A la fracción molar del componente A.

$$\ln \gamma_A x_A = \int_{T_{\text{fus}}^*}^{T_{\text{fus}}} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}(T)}{RT_{\text{fus}}^2} dT \quad (1.9)$$

Si existe en la disolución un único soluto B, con una composición x_B , y no se encuentra disociado, resulta que $x_A = 1 - x_B$, por lo que utilizando las propiedades de los logaritmos y sustituyendo en 1.9 se obtiene:

$$\ln \gamma_A x_A = \ln \gamma_A + \ln x_A = \ln \gamma_A + \ln(1 - x_B) \quad (1.10)$$

$$\text{El desarrollo en serie de Taylor para } \ln(1 - x_B) = -x_B - \frac{x_B^2}{2} - \dots \quad (1.11)$$

Las teorías mecano estadísticas³⁹ de las disoluciones y los datos experimentales demuestran que se puede desarrollar $\ln \gamma_A$ en serie de la siguiente forma:

$$\ln \gamma_A = B_2 x_B^2 + B_3 x_B^3 + \dots \quad (1.12)$$

donde los coeficientes B_2 y $B_3 \dots$ son funciones de P y T . Sustituyendo las ecuaciones 1.11 y 1.12 en la ecuación 1.10 resulta:

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B + (B_2 - 1/2)x_B^2 + \dots \quad (1.13)$$

Para el caso de las disoluciones diluidas ideales, se tiene que x_B es muy pequeño y los términos en x_B^2 y potencias de orden superior en la ecuación 1.13 son despreciables frente al término $-x_B$, por lo tanto:

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B \quad \text{disolución diluida ideal} \quad (1.14)$$

Para una disolución muy diluida, la variación $T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*$ del punto de fusión será muy pequeña y la variación en T durante la integración de la ecuación 1.9 será mínima. Por tanto, la magnitud $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}(T)$ solo variará muy ligeramente y se considerará una constante igual a $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}$ a T_{fus}^* . Sustituyendo la ecuación 1.14 en 1.9 e integrando se obtiene:

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}} - \frac{1}{T_{\text{fus}}^*} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m,A}}}{R} \left(\frac{T_{\text{fus}}^* - T_{\text{fus}}}{(T_{\text{fus}}^*)^2} \right) \quad (1.15)$$

En la expresión (1.15) se está considerando que $T_{\text{fus}}^* \cdot T_{\text{fus}} = (T_{\text{fus}}^*)^2$ debido a que para disoluciones muy diluidas la diferencia entre T_{fus}^* y T_{fus} es muy pequeña.

La ecuación 1.15, de acuerdo con las suposiciones hechas en su deducción, se cumple para cantidades muy pequeñas de impureza, es decir, cuando la mezcla compuesto-impureza en fase líquida se comporta como una disolución ideal y además cuando forma un sistema eutéctico simple como el que se muestra en la figura 1.7 a). En la figura 1.7 b) se muestra un termograma obtenido por DSC. En estas figuras, se muestra la correspondencia de la señal registrada por DSC y el diagrama eutéctico simple cuando se analiza un compuesto A con la impureza B de composición x_B y que se ajusta a un diagrama de este tipo. El punto C en las dos figuras corresponde a la mezcla de los dos sólidos, el compuesto mayoritario A y la impureza B. Conforme se va aumentando la temperatura de la mezcla, al alcanzar el punto D se llega a la temperatura eutéctica, se inicia el proceso de fusión (en el termograma se empieza a formar el pico de fusión) y el primer líquido que se forma tendrá una composición correspondiente al punto eutéctico E, x_B' y la fase sólida será A puro. Posteriormente, siguiendo con el calentamiento, al alcanzar el punto F, la fase líquida ahora tiene la composición x_B'' la cual es

menor que x'_B , puesto que se fundió más compuesto A. Se puede observar, que conforme se va aumentando la temperatura, a lo largo de la línea *líquidus* (T_{fus}^* al punto E) del diagrama, la fracción molar de la impureza va decreciendo (ya que aumenta la fracción molar del compuesto mayoritario). Al llegar al punto G el compuesto A con la impureza B, se funde en su totalidad a la temperatura T_f y con una composición de la impureza x_B . Finalmente, en el punto H ya hay una disolución líquida de A+B.

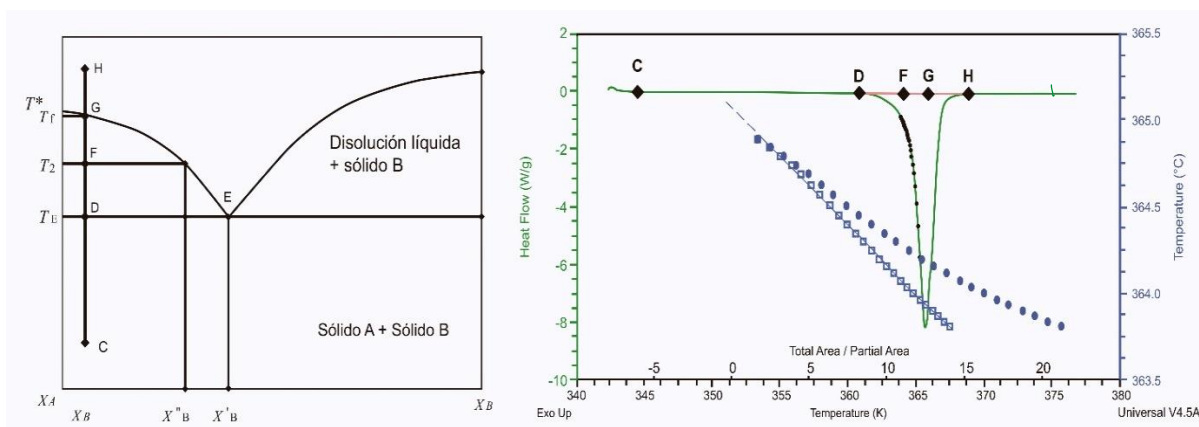


Figura 1.7. a) Diagrama de fases sólido-líquido cuando existe miscibilidad total en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida; b) Termograma obtenido por DSC, mostrando un pico de fusión.

La ecuación (1.15) se puede escribir para las diferentes fracciones molares de la impureza, $x_{B,i}$, a lo largo de la línea *líquidus*:

$$x_{B,i} = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{fus}^*} \right) = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}}{R} \left(\frac{T_{fus}^* - T_i}{(T_{fus}^*)^2} \right) \quad (1.16)$$

donde T_i representa las diferentes temperaturas en la línea *líquidus* y las correspondientes fracciones molares $x_{B,i}$.

Si se define a la fracción fundida, F como el cociente:

$$F = \frac{x_B}{x_{B,i}} \quad (1.17)$$

Al sustituir $x_{B,i}$ (ecuación 1.16 en la ecuación 1.17):

$$F = \frac{x_B R (T_{fus}^*)^2}{\Delta_{fus}H_{m,A} (T_{fus}^* - T_i)} \quad (1.18)$$

Rearreglando la ecuación a una forma lineal, se obtiene la llamada ecuación de van't Hoff ⁴⁰ (ecuación 1.19)

$$T_i = T_{fus}^* - \frac{x_B R (T_{fus}^*)^2}{\Delta_{fus} H_{m,A}} \frac{1}{F} \quad (1.19)$$

En esta ecuación se observa que graficando las diferentes temperaturas, T_i , a lo largo de la línea *líquidus* en función de $1/F$, con el valor de la pendiente se puede calcular el valor de x_B y con el intercepto el correspondiente a T_{fus}^* . El valor de F puede obtenerse a partir del pico de fusión, ya que la fracción fundida es también igual al cociente de las áreas parciales a_n , a las diferentes temperaturas dentro del pico, dividido por el área total del pico de fusión:

$$F = \frac{a_n}{A} \quad (1.20)$$

El gráfico de T_i vs $1/F$ se observa en la figura 1.7 b) y es la línea azul con una cierta curvatura, es decir no es completamente lineal. La curvatura en los datos sin corregir en el termograma es una consecuencia de la pre-fusión que es indetectable para el DSC. Por lo anterior, el software intenta linealizar los datos estimando la cantidad de material fundido que no ha sido detectado por el DSC y realiza correcciones a las áreas sumándoles un valor constante, que representa el área que no se puede detectar en el inicio de la fusión, es decir, en el punto eutéctico.⁴¹ La línea recta ya ajustada, se muestra en el termograma.

La utilización de este método para determinar la pureza de un compuesto puro sólo es válida para muestras cuya cantidad de impurezas sea menor al 3 % molar, adicionalmente la mezcla debe formar un sistema eutéctico ideal. La presencia de impurezas en una muestra disminuye su temperatura de fusión respecto a la temperatura de fusión del compuesto puro, originando termogramas con picos de fusión más anchos y menos intensos, figura 1.8. ⁴²

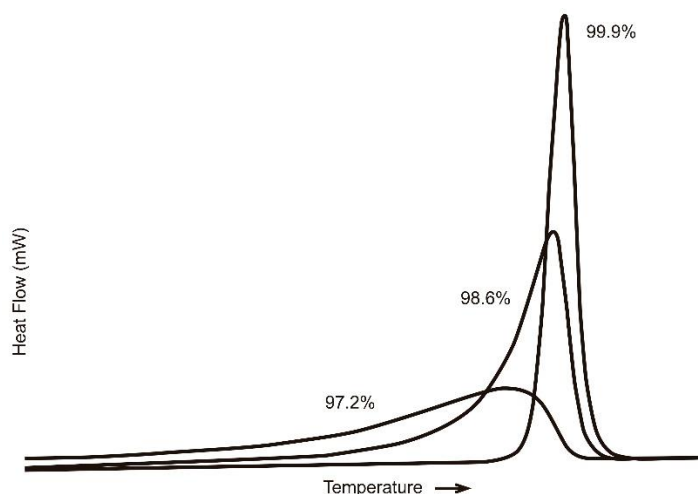


Figura 1.8. Efecto de la pureza sobre la forma del pico y temperatura de fusión del ácido benzoico.⁴²

La entalpía de fusión molar ($\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}$) se define como la cantidad de energía necesaria para que un mol de una sustancia sólida que se encuentre a su temperatura de fusión cambie al estado líquido a presión constante. Esta propiedad es utilizada como una medida de las fuerzas intermoleculares presentes en el sólido. La temperatura de fusión es la temperatura a la cual se encuentran en equilibrio la fase sólida y líquida. Por medio de la técnica de DSC es posible determinar la entalpía de fusión a partir de la idea de que el área del pico de fusión es proporcional a la entalpía del proceso.

1.3.1.3 Determinación de la capacidad calorífica

El cambio de temperatura que experimenta un objeto cuando absorbe o libera energía está determinado por su capacidad calorífica.⁴³ La capacidad calorífica de una sustancia es la cantidad de energía en forma de calor necesaria para elevar su temperatura en una cantidad diferencial:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (1.21)$$

Cuanto mayor es la capacidad calorífica de un cuerpo, mayor cantidad de energía se requiere para producir una elevación de temperatura.

En la ecuación (1.21) se puede observar que C , al igual que el calor, es una cantidad que depende de la trayectoria del proceso, es decir, no es una función de estado. Sin embargo, el incremento

de temperatura depende de las condiciones bajo las cuales el cambio en la temperatura tiene lugar, es decir, se puede llevar a cabo a presión o a volumen constante por lo que se pueden definir otras dos expresiones que ya son funciones de estado (ecuación 1.22):

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1.22)$$

La capacidad calorífica a presión constante, C_p , se puede determinar experimentalmente mediante DSC a través de diversos métodos entre los que destacan los siguientes:

- Método de los tres pasos: En este método se realizan diferentes barridos para la obtención de tres líneas experimentales independientes, las cuales se describen a continuación:³⁶
 - 1.- Línea base: Se obtiene realizando un calentamiento en el intervalo de temperatura deseado, colocando dos celdas vacías (generalmente de masa parecida) en los portaceldas de muestra y referencia. Esta línea representa la asimetría del DSC, es decir la variación diferencial de energía suministrada a cada uno de los portaceldas.
 - 2.- Línea de referencia: Se repiten las condiciones utilizadas para la obtención de la línea base (intervalo de temperatura y velocidad de calentamiento) y se coloca en la celda de la muestra un material de calibración de capacidad calorífica conocida (zafiro sintético), mientras que la celda de referencia se mantiene vacía.
 - 3.- Línea de muestra: Los parámetros del experimento permanecen iguales y el material de calibración de la celda de muestra es reemplazado por la muestra en estudio.

La expresión utilizada para calcular la capacidad calorífica de la muestra, C_{ps} , mediante el método de los tres pasos, está representada mediante la ecuación (1.23)

$$C_{ps} = \frac{m_{ref}}{m_s} \frac{(\phi_s - \phi_0)}{(\phi_{ref} - \phi_0)} C_{pref} \quad (1.23)$$

donde: m_{ref} y m_s son las masas de la referencia y de la muestra, respectivamente. ϕ_0 , ϕ_s y ϕ_{ref} son el flujo de energía en forma de calor de la línea base, la muestra y de la referencia respectivamente. C_{pref} es la capacidad calorífica del material de referencia.

Después de realizar el experimento se obtiene un gráfico de tres líneas como el que se muestra en la figura 1.9.

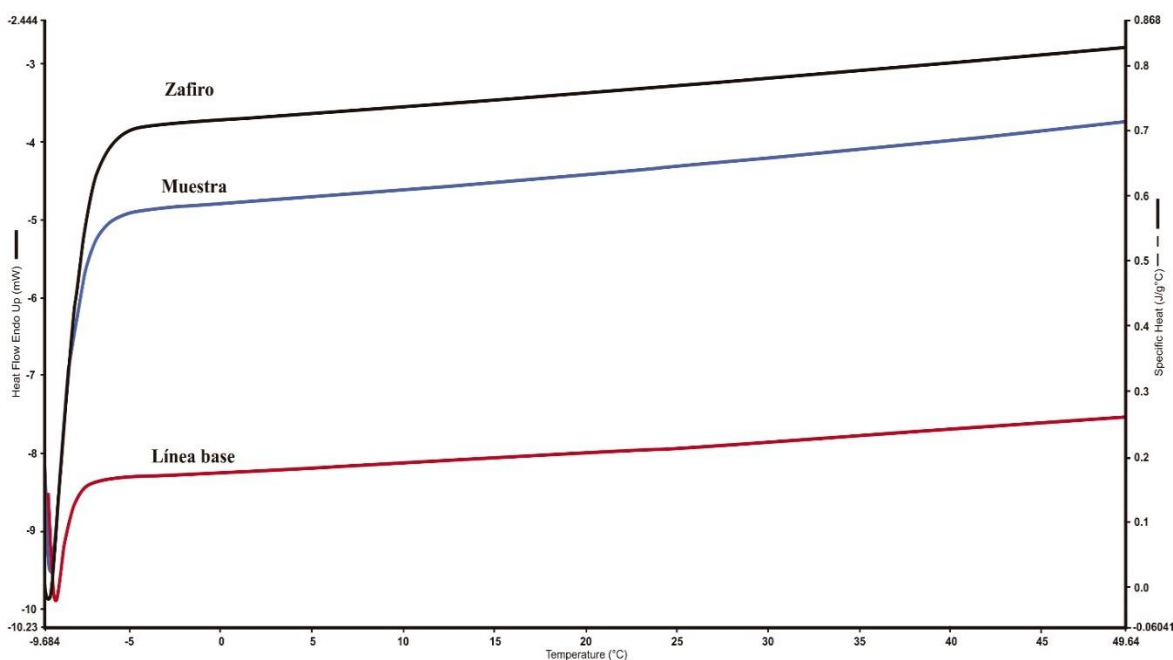


Figura 1.9. Representación del método de comparación de los tres pasos para la determinación de C_p .

- Método absoluto de dos pasos: Consiste en determinar primero el factor de calibración $K_\phi(T)$ mediante el uso de un material de referencia (generalmente zafiro sintético) de alta pureza, cuya capacidad calorífica en función de la temperatura es conocida. Para ello, se obtiene un termograma bajo ciertas condiciones, del material de referencia en un intervalo determinado de temperatura. La $K_\phi(T)$ se calcula utilizando la siguiente ecuación (1.24)

$$K_\phi(T) = \frac{C_p(T) \cdot \beta}{\Phi_m(T) - \Phi_0(T)} \quad (1.24)$$

donde $C_p(T)$ es la capacidad calorífica de la sustancia de referencia en $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$, β es la velocidad media de calentamiento en $K \cdot s^{-1}$, $\Phi_m(T) - \Phi_0(T)$ es la señal registrada de la diferencia del flujo de calor del material de referencia menos el flujo de calor de la celda vacía en $W \cdot g^{-1}$.

Una vez que se ha obtenido el factor de calibración $K_{\Phi}(T)$ se procede a realizar un calentamiento con la celda de referencia vacía y la celda de la muestra con el compuesto en estudio, para obtener el flujo de energía en forma de calor de la muestra menos el de la referencia. Por lo tanto, la capacidad calorífica se calcula mediante la ecuación 1.25:

$$C_s = \frac{K_{\Phi}(T) \cdot (\phi_s - \phi_0)}{\beta \cdot m_s} \quad (1.25)$$

donde m_s es la masa de la muestra en mg; β es la velocidad media de calentamiento en $K \cdot s^{-1}$

Este método ahorra tiempo comparado con el de los tres pasos. Una desventaja es que las condiciones de simetría térmica entre la muestra y el material de referencia son modificadas y con ello la compensación parcial de los errores relacionados, esto debido a que las condiciones de la calibración pudieron haber cambiado lo cual incrementaría la incertidumbre de los resultados. Para disminuir el efecto de este error durante las mediciones, se llevó a cabo una calibración previa para cada uno de los experimentos realizados.

1.3.2 OBTENCIÓN DE ENTALPÍAS DE SUBLIMACIÓN Y VAPORIZACIÓN POR TERMOGRAVIMETRÍA

La determinación de las entalpías de cambio de fase (vaporización o sublimación) es un requisito fundamental para obtener la entalpía de formación en fase gaseosa de un compuesto. La entalpía de sublimación es una medida de las interacciones intermoleculares en la fase cristalina, mientras que la entalpía de vaporización lo es de las interacciones intermoleculares en la fase líquida.

Los métodos experimentales para la determinación de las entalpías de cambio de fase se dividen en:

- Métodos directos: En estos se utilizan calorímetros para medir directamente la energía asociada al cambio de fase, por ejemplo, los calorímetros tipo Calvet.⁴⁴
- Métodos indirectos: En estos se realiza la medición de alguna propiedad física que sea proporcional o que este directamente relacionada con la presión de vapor, por ejemplo, el método de efusión de Knudsen⁴⁵ y la termogravimetría.

En el presente trabajo, las entalpías de cambio de fase, vaporización y sublimación se obtuvieron por TG, la cual es una técnica de análisis térmico en la que se determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra cuando esta se somete a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada.

En general, la TG se utiliza para estudiar la descomposición y la estabilidad térmica de los materiales bajo una variedad de condiciones, esto con el objetivo de conocer los procesos fisicoquímicos que ocurren en la muestra. Estos fenómenos asociados con los cambios de masa presentados por un compuesto son dependientes de las condiciones experimentales utilizadas, es decir, la sustancia puede presentar un cambio físico (cambio de fase) o un cambio químico (descomposición) dependiendo de algunos factores como son: a) naturaleza, cantidad y forma del compuesto empleado, b) velocidad de calentamiento, c) intervalo de temperatura y d) naturaleza y flujo del gas de purga. Por todo lo anterior es muy importante encontrar las condiciones óptimas para el desarrollo de cada experimento.⁴⁶

Cuando la sustancia en análisis pierde masa por sublimación o vaporización los datos obtenidos de la pérdida de masa en función del tiempo, dm/dt , en régimen de temperatura isotérmico o dinámico, se pueden utilizar para obtener las entalpías de vaporización o sublimación debido a que esta rapidez de pérdida de masa es proporcional a la presión de vapor de la sustancia y esta, a su vez, está relacionada con la entalpía de cambio de fase por la ecuación de Clapeyron (ecuación 1.26):

$$dp = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H}{\Delta_{\alpha}^{\beta} V} \frac{dT}{T} \quad (1.26)$$

donde p es la presión de vapor a la temperatura T , $\Delta_{\alpha}^{\beta} H$ y $\Delta_{\alpha}^{\beta} V$ son los cambios de entalpía y volumen correspondientes a la transición de fase α - β .

A presiones bajas, lejos del punto crítico, considerando la aproximación de que el $V(s,l) \ll V(g)$ y el vapor en equilibrio con la fase líquida o sólida comportándose como gas ideal se obtiene la ecuación 1.27:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (1.27)$$

Integrando:

$$\ln p = C - \frac{\Delta_a^\beta H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (1.28)$$

La expresión 1.27 es la ecuación de Clausius Clapeyron. Se puede observar que, conociendo las presiones de vapor en un intervalo determinado de T , se puede calcular la entalpía de cambio de fase $\Delta_a^\beta H$, a partir de la pendiente de la línea recta obtenida al graficar $\ln p$ vs $1/T$. Cuando no se conocen las presiones de vapor o no es posible determinarlas, la entalpía de sublimación o vaporización se puede obtener a partir de alguna propiedad que sea proporcional a la presión de vapor y como ya se comentó antes, la rapidez de pérdida de masa es proporcional a la presión de vapor.

Una ecuación que relaciona la presión de vapor con la variación de la masa en función del tiempo, es la ecuación de Langmuir⁴⁷ (ecuación 1.29) la cual se obtiene a partir de la teoría cinética de los gases:

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = p\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (1.29)$$

donde dm/dt es la rapidez de pérdida de masa por unidad de área, A es el área en que la muestra está expuesta al proceso de sublimación o vaporización, p es la presión de vapor, M es la masa molar del compuesto en estudio, R es la constante molar de los gases, T es la temperatura absoluta y α es el coeficiente de vaporización, este último es aproximadamente igual a la unidad cuando la vaporización se efectúa al vacío. En esta ecuación se considera que la rapidez de pérdida de masa es de orden cero, es decir, no varía si la temperatura es constante y por supuesto, que el gas se comporta idealmente. La ecuación de Langmuir se utiliza para estimar presiones de vapor de compuestos de baja volatilidad a partir de datos termogravimétricos. Si se despeja la presión de la ecuación 1.29, se sustituye en (1.28) y se agrupan todos los valores constantes en la constante C' , se obtiene la ecuación 1.30:

$$\ln \left(\frac{dm}{dt} \cdot T^{1/2} \right) = C' - \frac{\Delta_a^\beta H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (1.30)$$

Se puede observar, que graficando $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T^{1/2}\right)$ vs $\frac{1}{T}$ a partir del valor de la pendiente, se puede evaluar $\Delta_a^\beta H_m$.

Otra ecuación que relaciona la presión de vapor de una sustancia con la rapidez de pérdida de masa medida por TG a presiones finitas, es la que considera que la transferencia de masa está limitada por un efecto de difusión: ⁴⁸

$$\frac{dM_A}{dt} = \left(\frac{M_A A}{zRT}\right) P_A D_{AB} \quad (1.31)$$

donde: $\frac{dM_A}{dt}$ es la rapidez de vaporización ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$), M_A es la masa molar del compuesto que se vaporiza ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), A es el área de la superficie de la sección transversal (m^2), z es la profundidad de la parte del recipiente que contiene vapor de la muestra (m), R es la constante molar de los gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), P_A es la presión de vapor de la muestra a la temperatura T (K) y D_{AB} es el coeficiente de difusión (m^2/s) de la muestra A en el gas inerte B.

Para la deducción de esta ecuación se hicieron varias consideraciones, entre las principales, se encuentran que los gases se comportan de forma ideal, que la solubilidad del compuesto A en el gas B sigue la ley de Raoult, la concentración de A en la superficie de la muestra se mantiene constante y que la rapidez de pérdida de masa está limitada por un mecanismo de difusión y no por la velocidad de flujo del gas de arrastre B.

De forma similar, en la obtención de la ecuación 1.30, se obtiene la ecuación 1.32, donde C'' , contiene todos los valores constantes e incluye efectos difusionales. Se observa que, graficando $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$ vs $\frac{1}{T}$, a partir del valor de la pendiente, es posible determinar las entalpías de cambio de fase (sublimación o vaporización) en un intervalo de temperatura determinado.

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = C'' - \frac{\Delta_a^\beta H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (1.32)$$

Con las dos ecuaciones, (1.30) y (1.32), se obtuvieron valores de entalpías de cambio de fase muy similares, $\pm 1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, esto es, considerando las incertidumbres, se obtiene prácticamente el mismo valor de la $\Delta_a^\beta H_m$. En el presente trabajo se utilizó la ecuación (1.32) para evaluar las entalpías de sublimación y vaporización.

1.3.2.1 Ajuste de la entalpía a la temperatura de referencia

Muchas de las mediciones que se llevan a cabo en termoquímica se reportan a la temperatura de referencia de 298.15 K, por lo que los resultados obtenidos experimentalmente a una temperatura media T_m deben ser corregidos a esta temperatura. La entalpía es una función de estado, es decir, sólo depende del estado inicial y final y no de la trayectoria seguida para su obtención, por lo que se pueden trazar rutas teóricas para determinar la entalpía de sublimación a 298.15 K (figura 1.10).

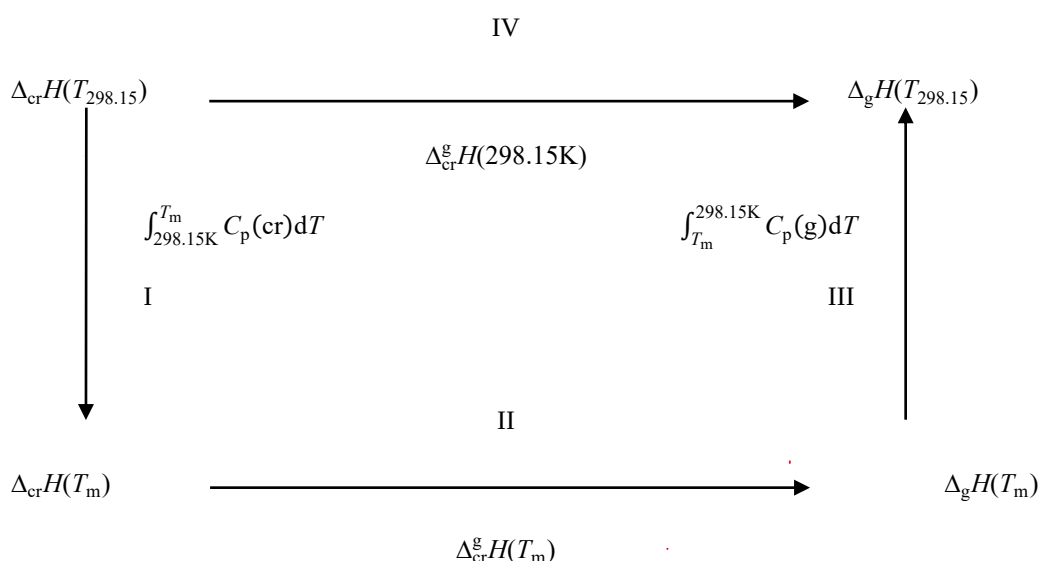


Figura 1.10. Ruta teórica para calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K.

La entalpía de cambio de fase de una sustancia sólida o gaseosa varía con la temperatura de acuerdo con la capacidad calorífica y se puede expresar mediante la ecuación 1.33, la cual se obtiene de la figura 1.10.

$$\begin{aligned}\Delta_{cr}^g H_m(298.15 \text{ K}) &= \int_{298.15 \text{ K}}^{T_m} C_p(\text{cr}) dT + \Delta_{cr}^g H(T_m) + \int_{T_m}^{298.15 \text{ K}} C_p(\text{g}) dT \\ \Delta_{cr}^g H_m(298.15 \text{ K}) &= \Delta_{cr}^g H(T_m) + \int_{T_m}^{298.15 \text{ K}} [C_p(\text{g}) - C_p(\text{cr})] dT \\ \Delta_{cr}^g H_m(298.15 \text{ K}) &= \Delta_{cr}^g H(T_m) + \int_{T_m}^{298.15 \text{ K}} \Delta_{cr}^g C_p dT \\ \Delta_{cr}^g H_m(298.15 \text{ K}) &= \Delta_{cr}^g H(T_m) + \Delta_{cr}^g C_p(298.15 \text{ K} - T_m)\end{aligned}\quad (1.33)$$

Los efectos de la temperatura pueden corregirse de manera similar para el caso de la entalpía de fusión y vaporización de acuerdo con la ecuación de Kirchhoff:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H(T_{\text{m}}) + \int_{T_{\text{m}}}^{298.15 \text{ K}} [C_{\text{p}}(\text{l}) - C_{\text{p}}(\text{cr})] dT \quad (1.34)$$

$$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T_{\text{m}}) + \int_{T_{\text{m}}}^{298.15 \text{ K}} [C_{\text{p}}(\text{g}) - C_{\text{p}}(\text{l})] dT \quad (1.35)$$

1.3.3 CALORIMETRÍA DE COMBUSTIÓN

La calorimetría de combustión es uno de los métodos más ampliamente usados para medir la cantidad de calor disipado en un proceso de oxidación. Esta técnica está basada en la reacción de combustión, generalmente en una atmósfera con un exceso de oxígeno, en la que el compuesto en estudio sufre una ruptura total de su esqueleto carbonado. La combustión produce cambios de temperatura en el calorímetro, los que se miden en función del tiempo que dura el experimento. En cualquier calorímetro, se pueden distinguir dos partes: 1) El recipiente calorimétrico (a menudo llamado celda o contenedor calorimétrico) el cual se encuentra a una temperatura T_{i} y generalmente presenta un buen contacto con su contenido, en donde se lleva a cabo la transformación estudiada. 2) Los alrededores, los cuales se encuentran a una temperatura T_{e} y normalmente se denominan chaqueta calorimétrica. Los calorímetros se clasifican en tres tipos ⁴⁹ (figura 1.11) de acuerdo con la magnitud del coeficiente de transferencia de calor, h , entre las fronteras internas y externas del calorímetro, refiriéndose a las paredes del contenedor calorimétrico como las fronteras internas y las paredes de los alrededores como las fronteras externas.

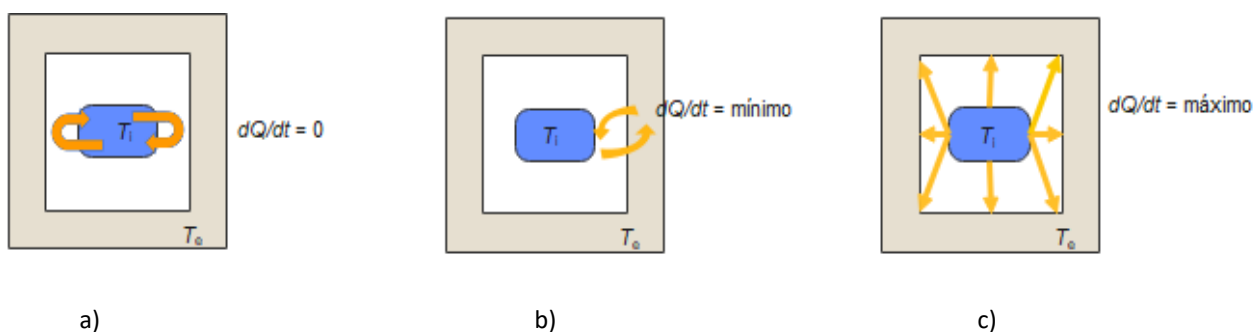


Figura 1.11. a) Calorímetro adiabático. b) Calorímetro isoperibólico. c) Calorímetro de flujo.

El flujo de calor Φ y el coeficiente de transferencia de calor h , están relacionados por medio de la ecuación:

$$\Phi = h (T_i - T_e) \text{ (llamada ley de enfriamiento de Newton)}$$

donde T_i y T_e son las temperaturas de las fronteras internas y externas del calorímetro respectivamente.

- a) Calorímetro adiabático: Este tipo de instrumento se caracteriza por mantener la temperatura del sistema constante, ya que idealmente tanto la temperatura del interior del calorímetro como la de la chaqueta son idénticas, es decir, el gradiente de temperatura entre el calorímetro y la chaqueta es igual a cero ($\Delta T = 0$). Durante la medición calorimétrica, no se produce transferencia de calor entre el calorímetro y la chaqueta, por lo que $\Phi = 0$.
- b) Calorímetro isoperibólico: Es aquel en el cual el gradiente de temperatura entre el calorímetro y la chaqueta es diferente de cero ($\Delta T \neq 0$). El recipiente calorimétrico está rodeado por una chaqueta llena de agua que se mantiene a una temperatura constante durante la prueba por medio de un termostato. Las temperaturas tanto en el recipiente como en la chaqueta son continuamente monitoreadas para determinar la fuga de calor del sistema y poder aplicar las correcciones necesarias. En estos tipos de calorímetro, el valor de Φ es pequeño o moderado.
- c) Calorímetro de conducción de calor: También conocido como calorímetro de flujo de calor o calorímetro de fuga de calor, es un instrumento donde la entrada o salida de calor asociada con un fenómeno dado, es transferido entre un recipiente de reacción y un disipador de calor. Esta transferencia de calor puede ser monitoreada con termopilas de alta conductividad térmica, las cuales contienen un gran número de termopares idénticos unidos regularmente alrededor del recipiente de reacción (llamado celda) y están conectadas por medio de su pared exterior al disipador de calor (llamado termostato). La determinación del flujo de calor se basa en el llamado efecto Seebeck, donde un potencial eléctrico conocido como fuerza termoeléctrica y representado por E , es observado cuando dos alambres de diferentes metales se unen en ambos extremos y están

uniones están sujetas a diferentes temperaturas T_1 y T_2 . Para este tipo de calorímetros Φ es grande, y todo el calor producido en el contenedor del calorímetro es transferido rápidamente hacia la chaqueta.

En el presente trabajo se utilizó un calorímetro isoperibólico (figura 1.12) ⁵⁰ de bomba estática el cual fue rediseñado y calibrado en el laboratorio de termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP. ⁵¹ El proceso de combustión se lleva a cabo dentro de un dispositivo cerrado llamado bomba calorimétrica (a) la cual se encuentra a una temperatura T_M y es colocada dentro de una cubeta de latón con recubrimiento de cromo (c). Esta cubeta está en contacto con una estructura denominada chaqueta (b) la cual está llena de agua a una temperatura constante T_A y se encuentra en agitación continua (d). Esta chaqueta metálica se encuentra aislada del exterior mediante un recubrimiento de poliuretano y una caja de madera para minimizar la transferencia de energía con los alrededores. La diferencia de temperatura entre el calorímetro y la chaqueta se mantiene lo más baja posible para reducir al mínimo la transferencia de calor entre el calorímetro y la chaqueta. La temperatura de la chaqueta se mantiene constante por medio de un recirculador Lauda RC20CS. El incremento de temperatura durante un experimento de combustión es medido con un termistor (e), el cual está conectado a un multímetro digital Agilent HP 34420A y este a su vez a un equipo de cómputo que registra las variaciones de la resistencia. Por medio de una ecuación de calibración (ecuación 1.36) los valores de resistencia eléctrica registrados en ohms son transformados a valores de temperatura mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{T} = A_0 + A_1 \ln R + A_2 \ln R^2 + A_3 R^3 \quad (1.36)$$

donde T es la temperatura en Kelvin, R es la resistencia en Ohms, $A_0=1.1470783 \times 10^{-3}$, $A_1=2.0286776 \times 10^{-4}$, $A_2=3.922035 \times 10^{-6}$, $A_3=7.8191371 \times 10^{-9}$. ⁵²

Las bombas calorimétricas convencionales utilizan masas de compuesto del orden de 0.5 a 1.5 g para cada experimento de combustión. Sin embargo, cuando se tiene limitada la cantidad de compuesto a estudiar o la pureza del mismo es baja y presenta un bajo rendimiento durante el proceso de purificación se pueden utilizar dos variantes de esta técnica: la calorimetría de

combustión semi-micro y la calorimetría de micro combustión. Estas técnicas utilizan masas del orden de 40 mg⁵³ y menos de 25 mg⁵⁴ respectivamente.

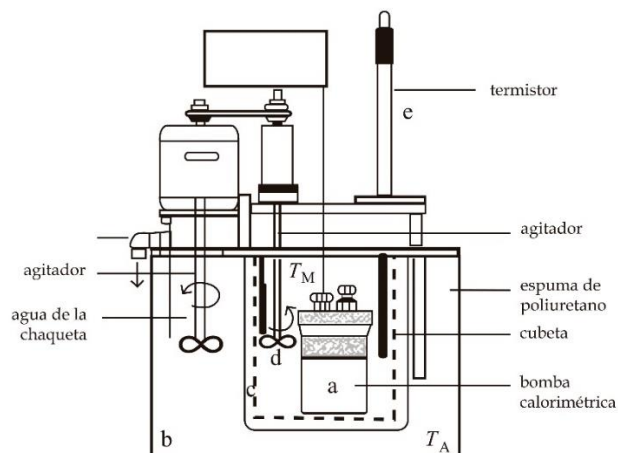


Figura 1.12. Esquema de un calorímetro de combustión isoperibólico.⁵⁰

1.3.3.1 Termograma del experimento de combustión

Cuando se lleva a cabo un experimento en un calorímetro de combustión isoperibólico, la energía liberada en la reacción de combustión provoca un incremento en la temperatura del agua que rodea a la bomba calorimétrica. El registro de los datos de temperatura en función del tiempo genera un termograma como el que se muestra en la figura 1.13, el cual se divide en tres periodos: inicial, principal y final.

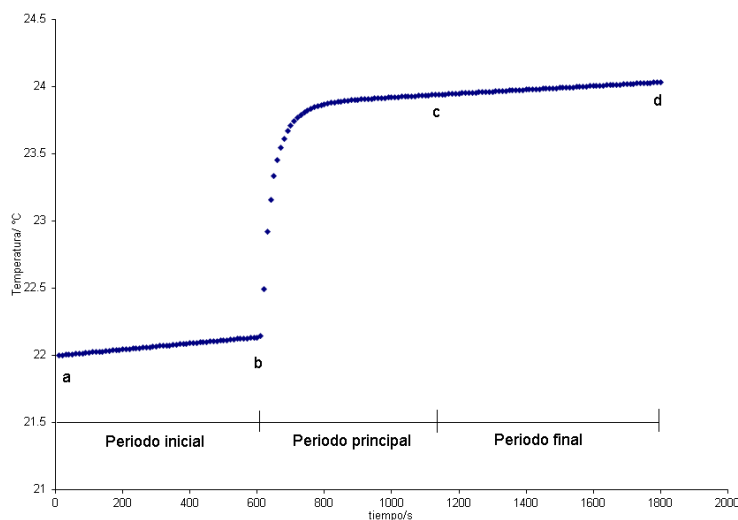


Figura 1.13. Termograma representativo de combustión.

1.3.3.2 Energía de combustión

La energía de combustión molar estándar ($\Delta_c U_m^\circ$) se define como la cantidad de energía necesaria para oxidar completamente un mol del compuesto con la cantidad estequiométrica de oxígeno en condiciones estándar y a una temperatura de referencia de 298.15 K, tanto para reactivos como para productos.⁵⁵

Para el caso de compuestos que en su estructura química contienen únicamente C, H, O y N la reacción de combustión idealizada es:



La reacción 1.37 está referida a una temperatura constante y a la presión de 101.325 kPa. Sin embargo, en la práctica la reacción de combustión no puede llevarse a cabo en esas condiciones, debido a que la combustión completa de una sustancia solo se lleva a cabo si se hay un exceso de oxígeno gaseoso a presiones superiores a 1.9 MPa. Por otro lado, la reacción no se lleva a cabo en condiciones isotérmicas ya que la temperatura de los reactivos y de los productos es diferente, por lo que la energía involucrada en el proceso de combustión real difiere de la energía obtenida para la reacción de combustión idealizada. Este hecho fue enfatizado por Washburn en 1933 en su artículo llamado “Standard States for Bomb Calorimetry”,⁵⁶ en el que se muestra con detalle la serie de correcciones que deben ser aplicadas a los datos de la bomba calorimétrica para obtener valores de cambios de energía interna estándar. Esta serie de correcciones se les conoce como “Correcciones de Washburn”⁵⁷ e inicialmente se aplicaron a la combustión de compuestos que contenían solamente carbono, hidrógeno y oxígeno y referido a la temperatura de 293.15 K.

Esta propiedad se determina a partir del incremento de temperatura en el sistema debida a la oxidación completa de un compuesto orgánico. Para calcular la energía de combustión a condiciones estándar (reacción idealizada) a partir de la reacción experimental, se parte del hecho de que la energía es una función de estado, es decir, la variación de energía al pasar de un estado a otro no depende de la trayectoria seguida. De esta manera la energía de la reacción idealizada se obtiene a partir de rutas teóricas que la relacionan con la reacción experimental, tal como se muestra en la figura 1.14. A partir del valor experimental del incremento de la

temperatura en el calorímetro debido a la combustión, se calcula la energía del proceso en condiciones isotérmicas a $T = 298.15 \text{ K}$ (ΔU_{IBP}) por la ecuación 1.38 y después en condiciones estándar. Considerando que el proceso es adiabático, es decir que todos los cambios energéticos se llevan a cabo al interior del calorímetro y no hay transferencia de energía hacia ni desde los alrededores, el cambio de energía interna ΔU del proceso es cero (lo anterior no se cumple por lo que se introduce una corrección en el incremento de la temperatura por la no-adiabaticidad).

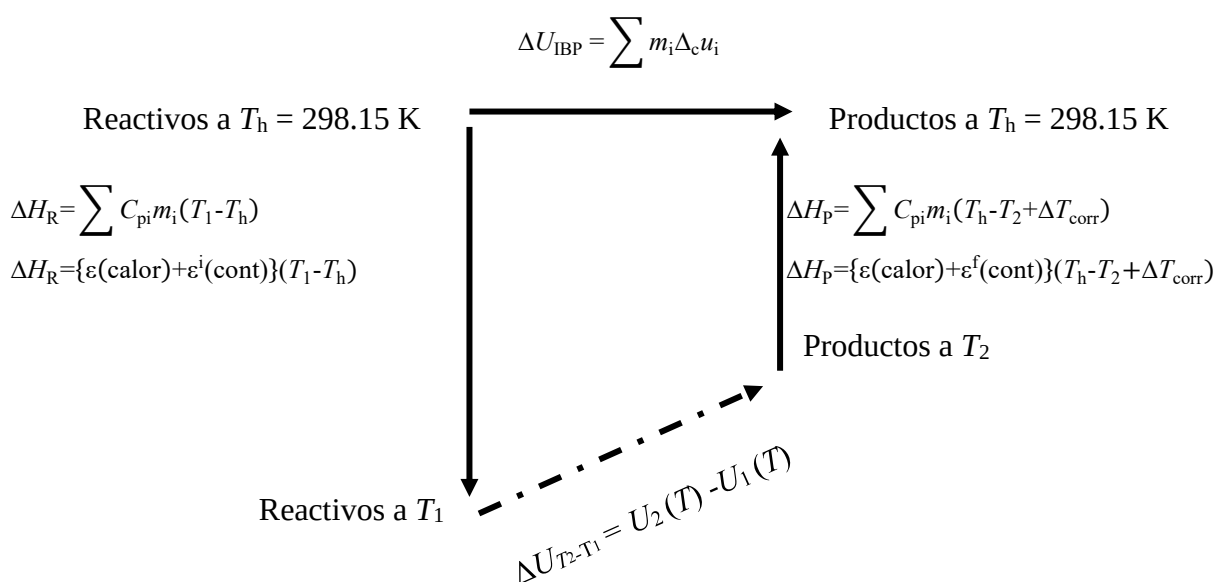


Figura 1.14. Ruta teórica para determinar ΔU_{IBP}

$$\Delta U_{\text{IBP}} = \Delta H_R + \Delta H_P + \Delta U_{T_2-T_1} \quad (1.38)$$

Sustituyendo los valores correspondientes a ΔH_R y ΔH_P , y considerando la energía suministrada durante la ignición se obtienen las ecuaciones 1.39 y 1.40:

$$\Delta U_{\text{IBP}} = \{\varepsilon(\text{calor}) + \varepsilon^i(\text{cont})\}(T_1 - T_h) + \{\varepsilon(\text{calor}) + \varepsilon^f(\text{cont})\}(T_h - T_2 + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}} \quad (1.39)$$

$$\Delta U_{\text{IBP}} = \varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) + \varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) + \Delta U_{\text{ign}} \quad (1.40)$$

donde $\Delta H_R + \Delta H_P$ están dadas por las ecuaciones descritas en la figura 1.14, $\varepsilon(\text{calor})$ es el equivalente calorimétrico (determinado previamente en la calibración) y se refiere a la capacidad calorífica del calorímetro, $\varepsilon^i(\text{cont})$ y $\varepsilon^f(\text{cont})$ son los equivalentes energéticos del

contenido de la bomba al inicio y final del proceso de combustión, $\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont})(T_1 - T_h) + \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_2 + \Delta T_{\text{corr}})$. T_1 y T_2 son las temperaturas inicial y final del experimento de combustión respectivamente, $T_h = 298.15$ K. ΔT_{corr} es la corrección del incremento de la temperatura por la no adiabaticidad del sistema y considera como ya se mencionó anteriormente, el aumento de temperatura debido a la agitación, el autocalentamiento del termistor y la fuga térmica, y ΔU_{ign} es la energía de ignición que se suministra al inicio del proceso.

La descripción de ΔU_{IBP} incluye la energía de combustión de la sustancia en estudio y además las energías de combustión de todas las demás sustancias y materiales que se encuentran al interior de la bomba a una presión de 3.04 MPa. y a una temperatura constante de 298.15 K.

$$\Delta U_{\text{IBP}} = \sum m_i \Delta_c U_i \quad (1.41)$$

donde m_i y $\Delta_c U_i$ representan la masa y la energía de combustión respectivamente de cada una de las especies presentes en el proceso de combustión. Para obtener el valor de la energía de combustión estándar de la sustancia de interés, es necesario trazar una ruta que permita obtener el valor en esas condiciones tal como se muestra en la figura 1.15 y de acuerdo a esa ruta se obtiene la ecuación 1.42 y 1.43:

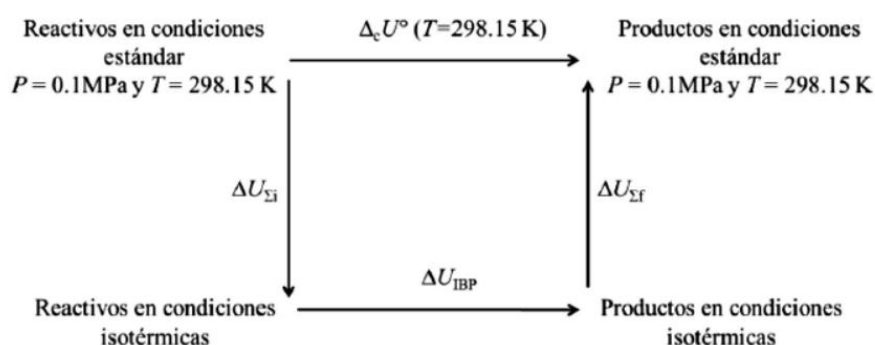


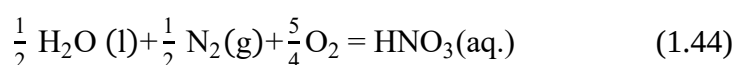
Figura 1.15. Ruta teórica para determinar $\Delta_c U^\circ$.

$$\Delta_c U_m^\circ = \Delta U_{\text{IBP}} + \Delta U_{\Sigma,i} + \Delta U_{\Sigma,f} + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) \quad (1.42)$$

$$\Delta_c U_m^\circ = \Delta U_{\text{IBP}} + \Delta U_{\text{corr}} + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) \quad (1.43)$$

donde $\Delta_c U_m^\circ$ es la energía de combustión en condiciones estándar, ΔU_{corr} representa la suma de las correcciones en los estados inicial $\Delta U_{\Sigma,i}$ y final de la bomba $\Delta U_{\Sigma,f}$. En estas correcciones

se incluyen las contribuciones energéticas de todos los procesos que se llevan a cabo en la bomba como son las energías de combustión de compuestos auxiliares y las contribuciones energéticas de los procesos de compresión y expansión, procesos de disolución y de separación, energía por vaporización del agua. $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ es la energía de descomposición del ácido nítrico. Este último término se tiene que introducir cuando un compuesto contiene nitrógeno en su estructura química, o hay presencia de $\text{N}_2(\text{g})$ como impureza ya que parte del nitrógeno se transforma en ácido nítrico.



Esta reacción contribuye a la energía en el proceso de combustión. Por ello se requiere cuantificar la cantidad de ácido formado para calcular la energía liberada y efectuar la corrección. La entalpía de formación del HNO_3 (ac, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), es de $-59.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.⁵⁵

A partir de $\Delta_c U_m^\circ$ se puede obtener la entalpía estándar de formación en fase cristalina.

1.3.3.3 Entalpía de formación.

Una vez que se ha calculado $\Delta_c U_m^\circ$ es posible determinar las entalpías de combustión $\Delta_c H_m^\circ$ de los compuestos a partir de la ecuación 1.45 en la cual se hace uso de la relación de la energía interna con la entalpía:

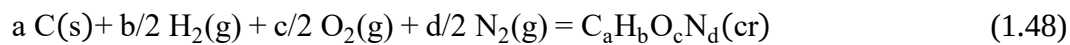
$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta \nu(\text{g})RT \quad (1.45)$$

donde R es la constante molar de los gases, T es la temperatura a la cual se quiere realizar el cálculo (generalmente es de 298.15K) y $\Delta \nu(\text{g})$ es la diferencia de los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos de las sustancias gaseosas en la reacción de combustión idealizada. A partir de la entalpía de combustión molar estándar se obtiene la entalpía de formación molar estándar de cada uno de los compuestos, tomando como base las siguientes reacciones idealizadas:





Sumando las ecuaciones 1.46 y 1.47 y restando la ecuación 1.37, se obtiene la reacción de formación del compuesto en estudio:





CAPÍTULO

2

PARTE EXPERIMENTAL

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 DETERMINACIÓN DE LA PUREZA, ENTALPÍA Y TEMPERATURA DE FUSIÓN POR DSC

Para el desarrollo del presente trabajo se utilizó un DSC Q2000 TA Instruments de flujo de calor el cual se describió anteriormente. Lo primero que se llevó a cabo fue la calibración del equipo empleando como material de referencia indio de alta pureza. El procedimiento utilizado se describe brevemente a continuación: a) se coloca en el portaceldas de la referencia un crisol de aluminio vacío y cerrado, y en el portaceldas de la muestra otro crisol de aluminio con una determinada cantidad del metal indio en su interior (1-2 mg). b) se cierra el horno donde se alojan las celdas. c) se selecciona en el software un método de calentamiento de 418.15 K a 438.15 K y a una velocidad de $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Al terminar el experimento se analiza el termograma de fusión obtenido y se calculan los valores de temperatura y entalpía de fusión del indio. Estos valores se comparan con los reportados en la bibliografía, son $T_{\text{fus}} = 429.75 \text{ K}$ y $\Delta_{\text{cr}}^{\text{f}}h = 28.51 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ³⁸ y deben estar dentro de la incertidumbre reportada. Si se presenta una desviación mayor, se realizan más experimentos bajo las mismas condiciones hasta que los valores experimentales se aproximen a los valores recomendados.

Los dos compuestos estudiados son productos comerciales de Sigma Aldrich Co. Las purezas reportadas por el fabricante fueron: para la MDA 99 % y para la MPDM 97 %. La identidad química de los dos compuestos fue corroborada por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en un espectrómetro BRUKER AscendTM de 500 MHz, el cual se encuentra en el Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP). Las constantes de acoplamiento fueron cuantificadas en Hz y se utilizaron los disolventes, CDCl_3 y DMSO-d_6 . Los datos de pureza reportadas por el fabricante fueron confirmados por un primer análisis mediante DSC. Para el caso de la MDA, al confirmarse que su pureza era mayor a 99.9 % , únicamente se sometió a un proceso de secado. Con respecto a la MPDM, esta se purificó por recristalización. Antes se trató de purificar por sublimación, pero esto no fue posible debido a que el sistema de sublimación no pudo alcanzar las altas temperaturas requeridas.

El primer paso que se abordó para el proceso de recrystalización de la MPDM fue la elección del disolvente. Para ello se realizaron pruebas de solubilidad, sin embargo, ningún disolvente puro de los utilizados disolvió el compuesto, por lo que se usó una mezcla de ellos compuesta por etanol y acetona. Una masa de 4.8 g de compuesto se disolvió en una mezcla 2:1 de etanol-acetona (500 ml de etanol al 99.5 % y 250 ml de acetona al 99.9 %), posteriormente se le aplicó calor mediante una parrilla eléctrica y se incrementó la temperatura hasta 333.15 K. Finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se refrigeró hasta obtener la muestra recrystalizada.

Una vez que se obtuvo el compuesto recrystalizado, se procedió a realizar el análisis por DSC para obtener su pureza, temperatura y entalpía de fusión. El procedimiento general para la determinación de pureza, temperatura y entalpía de fusión es el siguiente:

- a) En un crisol de aluminio se pesa de 1-5 mg del compuesto con una balanza de alta precisión Mettler Toledo UMX2 (Precisión $\pm 0.1\mu\text{g}$) (cerrar el crisol herméticamente, si es necesario).
- b) Se coloca este crisol en el portaceldas de muestra, mientras que en el portaceldas de referencia se sitúa un crisol de aluminio vacío y cerrado herméticamente.
- c) El horno calorimétrico se cierra y se inicia el método de calentamiento programado. El calentamiento se realiza a una velocidad de $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ en un intervalo de 10 K antes y después, de la temperatura de fusión de cada compuesto. El experimento se debe llevar a cabo en una atmosfera dinámica de nitrógeno con un flujo de $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Al finalizar los experimentos se obtiene un termograma con un pico de fusión, el cual se analiza utilizando el programa TA Universal Analysis. En la tabla 2.1 se muestran resumidas las condiciones experimentales utilizadas para determinar pureza, entalpía y temperatura de fusión.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales utilizadas para determinar pureza, entalpía y temperatura de fusión por DSC.

Compuesto	Proceso de purificación	Intervalo de temperatura (K)	Velocidad de calentamiento
MDA	Ninguno	343.15-378.15	$5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$
MPDM	Recrystalización con etanol/acetona	303.15-488.15	$5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

2.2 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA POR DSC

Para la obtención de esta propiedad también se utilizó un DSC Q2000 TA Instruments mediante el método absoluto de los dos pasos descrito anteriormente. En las determinaciones de capacidad calorífica es necesario realizar una calibración por cada muestra analizada, la cual consiste en la obtención de una constante K , definida como el cociente de la capacidad calorífica reportada entre la capacidad calorífica experimental.

Antes de iniciar el experimento se debe considerar que la diferencia de la masa del crisol de aluminio de la referencia y de la muestra no debe ser mayor a 50 μg . El procedimiento general se describe a continuación:

- El equipo se enciende de acuerdo con las recomendaciones del fabricante por lo menos una hora antes del primer experimento.
- Se coloca en el portaceldas de referencia el crisol de referencia y en el portaceldas de muestra el crisol de la muestra. En la primera corrida, como muestra se utilizará el material de referencia (zafiro sintético de alta pureza).
- El experimento se inicia introduciendo en el programa del equipo el valor de 1 para la constante de calibración K la cual se define por la ecuación 2.1:

$$K = \frac{C_p \text{ reportada}}{C_p \text{ experimental}} \quad (2.1)$$

donde la C_p reportada se toma de los datos de la literatura y cuyo valor es igual a $0.7752 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$.⁵⁸

- Se carga el siguiente método en el equipo:

Paso 1. Periodo isotérmico por cinco minutos a 263.15 K.

Paso 2. Calentamiento de 263.15 K a T_{final} (K) a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. El valor de T_{final} dependerá del intervalo en el cual se quiera determinar la capacidad calorífica del compuesto de interés y están indicados en la tabla 2.2.

Paso 3. Periodo isotérmico de cinco minutos a la temperatura T_{final} .

e) Con el programa del equipo se obtiene la C_p del zafiro a 298.15 K y se compara con el valor reportado. Si el valor absoluto resultante es menor a 1 % se inicia la determinación de la C_p de la muestra utilizando el método descrito en d). En caso contrario, se determina el valor de la constante K y este se introduce al programa del equipo y se repite el mismo procedimiento hasta obtener los valores requeridos para el zafiro.

En la tabla 2.2 se muestran los intervalos de temperatura en los cuales se determinaron las capacidades caloríficas de los compuestos en estudio, con base en la temperatura de fusión de cada compuesto.

Tabla 2.2. Intervalos de temperatura utilizados para determinar capacidades caloríficas por DSC.

Compuesto	Intervalo de temperatura (K)
MDA	288.15-353.15
MPDM	288.15-463.15

2.3 DETERMINACIÓN DE LAS ENTALPÍAS DE SUBLIMACIÓN Y VAPORIZACIÓN POR TGA

En el presente trabajo se utilizó un equipo de análisis termogravimétrico TGA modelo Q500 de TA Instruments. Al igual que el equipo de DSC, es de suma importancia la calibración del equipo para asegurar la exactitud de las mediciones termogravimétricas. Se requieren dos tipos de calibración para este equipo: calibración en masa y calibración en temperatura. Ambos procedimientos se realizan a través del software de control del instrumento. La calibración en masa se realiza con masas de 100 mg y 1.0 g de materiales de referencia que cumplen los lineamientos requeridos por las normas ASTM.⁵⁹ La calibración en temperatura se realiza determinando el punto de Curie del níquel, mediante un proceso iterativo. Posteriormente al terminar las dos calibraciones, se debe verificar la exactitud y la reproducibilidad del método usando oxalato de calcio monohidratado y nuevamente níquel.

El procedimiento general para efectuar una corrida en el TGA Q500 es el siguiente:

a) Se hace pasar N_2 (g) por el sistema, regulando la presión a 20 psi.

- b) El equipo se enciende para enlazarlo a la computadora por medio del software Q500-2398.
- c) Mientras el equipo se estabiliza, el crisol de platino se somete a la flama de un mechero Bunsen para eliminar restos de material de mediciones anteriores.
- d) La termobalanza se tara y se coloca el crisol con la muestra a analizar.
- e) Se sube el horno y se inicia con el experimento.

Después de terminar un experimento, se debe esperar a que se alcance la temperatura ambiente para limpiar y apagar el equipo, o en su defecto, limpiar e iniciar otra prueba. Es indispensable realizar pruebas preliminares en el estudio de TG para determinar las condiciones experimentales óptimas (intervalo de temperatura de los experimentos, velocidad de calentamiento y flujo de gas). La temperatura final se programó tomando como base a la temperatura de cambio de fase de cada uno de ellos y alguna descomposición.

2.4 CALORIMETRÍA DE COMBUSTIÓN

El estudio por calorimetría de combustión se realizó con un calorímetro de tipo isoperibólico de bomba estática. En la mayoría de los casos se quemó aproximadamente un gramo de compuesto, utilizando alrededor de 4.5 cm de platino y 4.5 cm de hilo de algodón como mecha.

2.4.1 CALIBRACIÓN DEL CALORÍMETRO DE COMBUSTIÓN

La calibración del calorímetro consiste en determinar la capacidad calorífica del equipo cuyo valor dependerá del tamaño y material de fabricación de este. La capacidad calorífica, en el caso específico de un instrumento de medición, se denomina equivalente calorimétrico (ϵ calor). El calorímetro utilizado en este trabajo se calibró con el estándar calorimétrico ácido benzoico, cuya energía de combustión en condiciones certificadas es de $-(26434 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.⁶⁰ Los experimentos de calibración permiten determinar la cantidad de energía que requiere el sistema calorimétrico para incrementar su temperatura desde T_1 hasta T_2 .

El (ϵ calor) se determinó por medio de la ecuación 2.2:

$$\epsilon (\text{calor})(-\Delta T_C) = \Delta U_{\text{IBP}} - \epsilon^i(\text{cont}) \cdot (T_1 - T_h) - \epsilon^f(\text{cont}) \cdot (T_h - T_2 + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta U_{\text{ign}} \quad (2.2)$$

donde $\varepsilon^{i,f}$ es la capacidad calorífica del contenido de la bomba en el estado inicial y final, T_1, T_2 y T_h son las temperaturas inicial, final y de referencia, respectivamente. En la tabla 2.3 se muestra la combustión de seis experimentos con ácido benzoico. Estos experimentos los efectuó el M.C. Omar Santiago Sosa (estudiante de doctorado del laboratorio de termoquímica). El equivalente calorimétrico del calorímetro obtenido es $\varepsilon(\text{calor}) = (10143.6 \pm 0.0004) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Tabla 2.3. Experimentos de combustión para la calibración del calorímetro de combustión convencional.

Experimento	1	2	3	4	5	6
$m(\text{comp.})/\text{g}$	1.00371	1.00215	1.00347	0.99913	0.99866	1.00224
$m(\text{alg.})/\text{g}$	0.00215	0.00225	0.00210	0.00234	0.0021	0.00228
$m(\text{Pt})/\text{g}$	11.4887	11.48851	11.4885	11.49344	11.49053	11.48871
T_1/K	295.4812	295.48	295.4805	295.4841	295.4955	295.4796
T_2/K	298.1321	298.1274	298.1304	298.1265	298.1366	298.1284
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0357	0.0359	0.0352	0.0389	0.0394	0.0371
$\Delta T_c/\text{K}$	2.6152	2.61145	2.6147	2.6035	2.6017	2.6117
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$(-\Delta U_{\text{IBP}})/\text{kJ}$	26.5685	26.5290	26.5596	26.4506	26.4342	26.5318
$\Delta U/\text{kJ}$	0.0193	0.0192	0.0193	0.0192	0.0192	0.0192
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{alg.})/\text{kJ}$	0.0364	0.0381	0.0339	0.0397	0.0356	0.0386
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{comp.})/\text{kJ}$	26.5321	26.4908	26.5257	26.4110	26.3986	26.4932
$\varepsilon(\text{calor}) \cdot (\Delta T_c)/\text{kJ}$	26.5280	26.4886	26.5192	26.4104	26.3940	26.4914
$\varepsilon(\text{calor})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	10.1438	10.1431	10.1423	10.1442	10.1449	10.1434
$\varepsilon(\text{calor})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 10.1436 \pm 0.0004$						

$m(\text{comp.})$, $m(\text{alg.})$, y $m(\text{Pt})$ son las masas del compuesto, algodón y platino (la cual incluye la masa del crisol y del hilo de platino), respectivamente; ΔT_c , es la temperatura corregida, $\varepsilon_i(\text{cont})$ y $\varepsilon_f(\text{cont})$ son los equivalentes energéticos del estado inicial y del estado final, respectivamente. ΔU_{ign} es la energía de ignición, ΔU_{IBP} es la energía del proceso isotérmico de la bomba (calculado como $\Delta U_{\text{IBP}} = m\Delta_c u^\circ(\text{Ácido benzoico}) + m\Delta_c u^\circ(\text{Algodón})$); y $\varepsilon(\text{calor})$ es el equivalente energético de la bomba, que se calcula como $\varepsilon(\text{calor}) \cdot (-\Delta T_c) = \Delta U_{\text{IBP}} - \varepsilon_i(\text{cont}) \cdot (T_i - 298.15 \text{ K}) - \varepsilon_f(\text{cont}) \cdot (298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta U_{\text{ign}}$.

2.4.2 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE COMBUSTIÓN

El procedimiento general que se sigue en un experimento de combustión es el siguiente:

- a) Se expone el crisol de platino a fuego directo con ayuda de un mechero Fisher durante cinco minutos.
- b) Aproximadamente 1.0 g de compuesto se pesa en una balanza de alta precisión y se determina la masa de cada uno de los materiales que participan en el proceso de combustión: hilo de platino, algodón, crisol y la pastilla del compuesto.
- c) Los hilos de algodón y de platino se amarran a los electrodos del cabezal de la bomba para cerrar el circuito eléctrico y se coloca 1.0 cm³ de agua desionizada en el interior de la bomba.
- d) Se purga la bomba estática durante cinco minutos con el fin de desplazar el aire atmosférico haciendo pasar oxígeno de alta pureza a través de la válvula de entrada. Se termina de purgar, se cierra la válvula de salida y se llena la bomba con oxígeno de alta pureza a una presión de 3.04 MPa.
- e) La bomba se coloca dentro de una cubeta calorimétrica a la cual se le agrega 2000 g de agua destilada. A su vez, la cubeta se coloca dentro de la chaqueta calorimétrica del calorímetro la cual contiene agua que recircula a una temperatura constante de 298.15 K.
- g) Se realizan las conexiones del agitador, resistencia y la unidad de ignición. Así también se sumerge el termistor en el agua que rodea la bomba y finalmente se deja estabilizar el sistema por 30 minutos.
- h) Transcurrido el periodo de estabilización, se comienza a registrar los datos de temperatura. En la lectura número 60 se suministra la energía de ignición para iniciar la reacción de combustión y a la lectura 180 se da por finalizado el experimento.

A partir del termograma obtenido, se calcula el incremento de temperatura corregido y se aplican las correcciones de Washburn a los datos experimentales para obtener la energía de combustión en estado estándar.

Se realizaron experimentos de combustión preliminares para encontrar las condiciones óptimas que permitieran una oxidación completa de los compuestos. El compuesto MDA se quemó completamente, sin embargo, para el caso de la MPDM al seguir el procedimiento descrito arriba, se obtuvo una combustión incompleta, es decir, quedó una gran cantidad de residuos de carbón los cuales estaban distribuidos en el crisol y en las paredes de la bomba. Por lo anterior, para lograr una combustión completa se probaron algunos materiales que son usados generalmente como auxiliares en la combustión. Primero se utilizó aceite de parafina, posteriormente se probó encapsular la pastilla del compuesto en polietileno, otra opción fue la combinación de la cápsula de polietileno y dentro de esta, la pastilla con aceite de parafina. En todas las pruebas anteriores se obtuvo el mismo resultado, una combustión incompleta de la muestra del compuesto. La siguiente etapa consistió en modificar la presión de la fase gaseosa dentro de la bomba, por lo que se realizaron dos combustiones más a 2.533 y 3.546 MPa, el resultado obtenido fue el mismo que para los casos anteriores. Después de todos los ensayos se realizó una investigación bibliográfica sobre el comportamiento de este tipo de compuestos bajo una reacción de combustión y se encontró que Li, S., Yan, H., Feng, S. et al.⁶¹ en 2016 reportaron que algunas bismaleimidadas actúan como retardantes de flama. De acuerdo con esta información y las pruebas realizadas, se llegó a la conclusión de que se requería probar otro material auxiliar. Tomando como base la experiencia del trabajo realizado por Ramos,⁶² se decidió realizar pruebas utilizando ácido benzoico como material auxiliar. Se variaron las proporciones compuesto-auxiliar, comenzando en (70-30) % y finalizando con (60-40) % de MPDM y ácido benzoico respectivamente. Así también, se utilizó la disposición propuesta por Ramos,⁶² la cual se muestra en la figura 2.1, y consiste en cuatro pastillas del compuesto inmersas en ácido benzoico.

El procedimiento general para preparar la muestra del MPDM con el ácido benzoico es el siguiente: La MPDM en polvo se colocó en una prensa de Parr Instrument Co. y se comprimió para obtener una pastilla con una masa promedio de 0.1703 g y dimensiones aproximadas de 6.1 mm de diámetro y 8.3 mm de altura. De esta misma forma, se obtuvieron cuatro pastillas. Posteriormente éstas se pesaron en una balanza Sartorius (precisión ± 0.01 mg) y se registró la masa. A continuación, se colocó una pequeña cantidad de ácido benzoico y se distribuyó uniformemente en el pastillador de acero inoxidable. Las pastillas de MPDM se colocaron sobre

esta capa y se procedió a cubrir las mismas con la cantidad remanente de ácido benzoico hasta cubrirlas completamente. Finalmente, estas se prensaron y se formó una pastilla de aproximadamente 1.03 g y dimensiones aproximadas de 12.0 mm de diámetro y 9.0 mm de altura. Esta pastilla se pesó en una balanza Sartorius (precisión 0.01 mg) y se registró la masa total. La masa del ácido benzoico se calculó como la diferencia entre la masa total y la masa de las cuatro pastillas de la MPDM. Con este ensayo se logró finalmente una combustión completa.

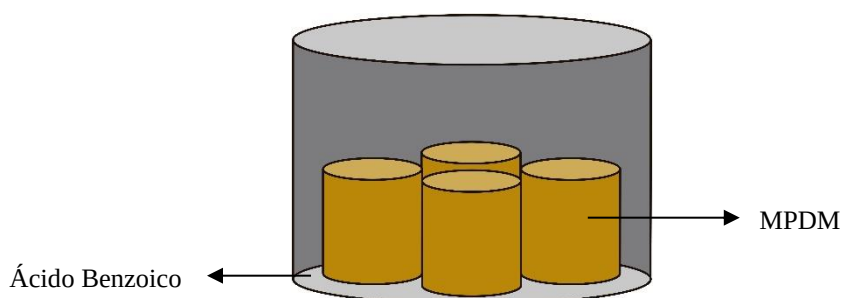


Figura 2.1. Disposición espacial del ácido benzoico y de la MPDM en el pastillador.



CAPÍTULO

3

MÉTODOS DE ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS

3. MÉTODOS DE ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS

El conocimiento de las propiedades termodinámicas de compuestos puros es de especial importancia para diseñar procesos fisicoquímicos, que van desde la síntesis de algún compuesto en el laboratorio (optimizando siempre el rendimiento y la selectividad), hasta el cálculo y el diseño de equipos a nivel industrial. En algunos casos estas propiedades han sido determinadas de forma experimental y se encuentran tabuladas, sin embargo, en la mayoría de los casos esto no sucede porque no es posible obtener muestras con la pureza requerida, el tiempo y costo de los experimentos y la gran cantidad de compuestos relativamente nuevos que son sintetizados diariamente. Por ello, se requiere del uso de métodos de estimación para obtener las propiedades termodinámicas deseadas. Los métodos de estimación pueden estar basados en estimaciones teóricas, en correlaciones experimentales o en una combinación de ambas.

Todas las propiedades macroscópicas de una sustancia están determinadas por la estructura molecular de la misma, es decir por el tipo de átomos y enlaces entre ellos, lo que a su vez produce interacciones moleculares específicas. Basándose en esto, se han diseñado varios métodos de estimación que consideran que la propiedad de un compuesto puede ser calculada a partir de contribuciones de grupo, en las cuales cada grupo contribuye al valor de la propiedad termodinámica estimada. Donde un grupo consta de un átomo central y los átomos enlazados a él, dentro de una molécula. Estos métodos proporcionan la ventaja de estimaciones rápidas sin requerir recursos computacionales sustanciales. Sin embargo, puede suceder que algunos de los grupos requeridos no han sido reportados, debido a la falta de datos experimentales para calcularlos. Por otro lado, aunque en algunas ocasiones pueden tener una aplicabilidad o exactitud limitada por una simplificación excesiva de la representación de la estructura molecular (debido al uso de una contribución grupal simple o a que las contribuciones se obtienen de un conjunto de datos experimentales relativamente pequeño),⁶³ se consideran muy útiles por la sencillez y la rapidez de los cálculos durante su aplicación. Por todo lo anterior y considerando que estos métodos se basan en calcular la contribución a una propiedad, a partir del promedio de datos experimentales, se debe contar con un mayor número de éstos para poder ampliar y mejorar los valores de las contribuciones de grupo.

En el presente trabajo se utilizaron los métodos de Benson y Gani para estimar las entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa [$\Delta_f H_m^\circ(g)$] de la MDA y uno de sus derivados. Además, se utilizó un simulador comercial (Aspen Plus) el cual contiene en su base de datos los dos métodos mencionados anteriormente. Los valores experimentales obtenidos en este trabajo y algunos otros obtenidos de diferentes moléculas^{29, 33, 64} permitieron realizar una comparación de los métodos de estimación mencionados para poder definir cuál de ellos tiene el menor porcentaje de error.

3.1 ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS BASADAS EN LA CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS DE LOS COMPUESTOS PUROS.

La mayor parte de los métodos para estimar propiedades se fundamenta en la relación entre la estructura molecular con las propiedades termodinámicas, cada sustancia se considera como la unión de grupos definidos convenientemente, a cada uno se le asigna un determinado valor o contribución a una propiedad termodinámica particular.⁶⁵

La suposición básica de los métodos de contribución de grupos (MCG) es que un grupo estructural se comporta de manera idéntica respecto a la contribución a alguna propiedad termodinámica sin importar en qué molécula aparezca, aunque tal suposición no es estrictamente cierta, ya que el entorno en el que aparece una molécula no es idéntico en cualquier otra.

3.1.1 MÉTODO DE ESTIMACIÓN TIPO BENSON

Es un método de contribuciones de grupo muy utilizado para la estimación de propiedades termodinámicas de compuestos puros. Entre las ventajas que presenta este método se encuentran las siguientes: los valores obtenidos provienen de promedios de valores experimentales, su aplicación es fácil y en estructuras químicas sencillas, puede dar valores muy cercanos a los experimentales. Sin embargo, las contribuciones de grupo de este tipo solo consideran el entorno inmediato a un átomo y no consideran interacciones de mayor alcance, además como ya se mencionó anteriormente existen grupos que no han sido reportados con lo cual se incrementa el porcentaje de error en el cálculo.

A continuación, se describe brevemente el procedimiento necesario para aplicar este método de estimación:

- Se divide la molécula en grupos funcionales simples
- Se localiza el valor de la contribución de cada grupo a la propiedad termoquímica deseada en las tablas correspondientes.⁶⁶
- Se calcula la propiedad termoquímica buscada por medio de la ecuación 3.1.

$$\text{Propiedad estimada} = \sum n_i m_i \quad (3.1)$$

donde:

n_i : número de veces que aparece el grupo.

m_i : contribución del grupo.

3.1.2 MÉTODO DE ESTIMACIÓN TIPO GANI

En este método, Gani et al.⁶³ desarrollaron un modelo en el que la estructura molecular de un compuesto se considera una colección de tres tipos de grupos: primero, segundo y tercer orden. Los de primer orden son grupos básicos que permiten describir una amplia variedad de compuestos orgánicos, los de segundo contienen varios grupos funcionales o isómeros y los de tercer orden son análogos a los de segundo, pero incluyen grupos con policiclos. De acuerdo a lo reportado por Gani et al.⁶⁷ los valores de las propiedades calculadas tienen una precisión (± 2 kJ/mol) para una amplia gama de compuestos orgánicos. La definición de los nuevos grupos de tercer orden se basa en los criterios de similitud. En este criterio la estructura molecular de un compuesto es comparada con las estructuras de otros compuestos para identificar aquellos que sean similares en naturaleza, es decir compuestos que tienen en común uno o más grupos funcionales de primer orden.

El modelo de predicción de propiedades empleando el método de Gani et al.⁶³ tiene la forma de la ecuación 3.2:

$$f(X) = \sum_i N_i C_i + \sum_j M_j D_j + \sum_k E_k O_k \quad (3.2)$$

donde: la función $f(X)$ es una función de la propiedad X . C_i es la contribución de los grupos de primer orden de tipo i que ocurre N_i veces. D_j es la contribución de los grupos de segundo orden de tipo j que ocurre M_j veces. O_k es la contribución de los grupos de tercer orden de tipo k que

tiene E_k ocurrencias en la estructura molecular de un compuesto puro. El principal objetivo de este esquema de estimación multinivel es mejorar la exactitud, confiabilidad e intervalo de aplicación de modelos para un número de propiedades de compuestos puros.

Para la $\Delta_f H_{\text{gas}}^\circ$ la definición de $f(X)$ usada en este modelo es $(\Delta_f H_{\text{gas}}^\circ - H_{f0})$ donde H_{f0} es un parámetro adicional ajustable del modelo, por lo que la ecuación 3.2 toma la forma:

$$\Delta_f H_{\text{gas}}^\circ = 42.2361 (H_{f0}) + \sum_i N_i C_i + \sum_j M_j D_j + \sum_k E_k O_k \quad (3.3)$$

3.1.2.1 Grupos de primer orden

Es el conjunto de grupos que se encuentra en el nivel más bajo, sin embargo, son aplicables a un amplio número de compuestos orgánicos. Sus principales características son:

- Cada grupo debe ser lo más pequeño posible.
- Se deben distinguir aquellos grupos cíclicos y acíclicos.
- Se debe describir la molécula entera, no puede quedar ningún fragmento de esta sin ser representada por su grupo correspondiente.
- La contribución de cualquier grupo de primer orden debe ser independiente de la molécula en la que este pertenece, satisfaciendo uno de los principios fundamentales del enfoque de contribución de grupo. En la figura 3.1⁶³ se pueden apreciar las características anteriormente mencionadas en donde la sustancia se divide en grupos moleculares pequeños, describiendo completamente su estructura.

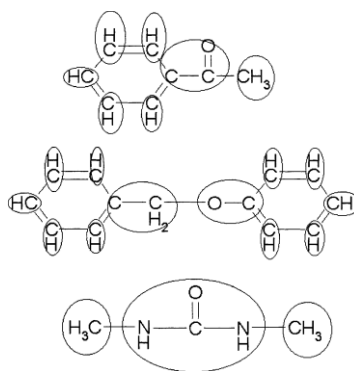


Figura 3.1. Ejemplo de descripción mediante el uso de grupos de primer orden.⁶³

3.1.2.2 Grupos de segundo orden

En este nivel, los grupos deben ser capaces de dar una mejor descripción de los compuestos polifuncionales y además diferenciar entre los isómeros. Sus principales características son:

- No se aplican a compuestos que puedan ser descritos con una aproximación de primer orden (compuestos simples y monofuncionales).
- A diferencia de los grupos de primer orden, no es necesario que la molécula sea descrita completamente por los grupos de segundo orden. Esto se debe a que la aproximación de segundo orden está destinada a describir sólo fragmentos moleculares que no fueron adecuadamente descritos por la aproximación de primer orden.
- Los grupos de segundo orden permiten una mejor representación de los compuestos polifuncionales.
- Los grupos de segundo nivel permiten la distinción entre isómeros no sólo en alquenos y otras estructuras de cadena abierta, sino también en compuestos aromáticos.
- Los grupos de segundo orden se solapan entre sí, es decir que un átomo específico de la molécula puede ser incluido en más de un grupo.

En la figura 3.2 ⁶³ se pueden apreciar las características anteriormente mencionadas. Las sustancias no son completamente descritas por los grupos y además los grupos moleculares son más complejos en comparación con el análisis de primer Orden.

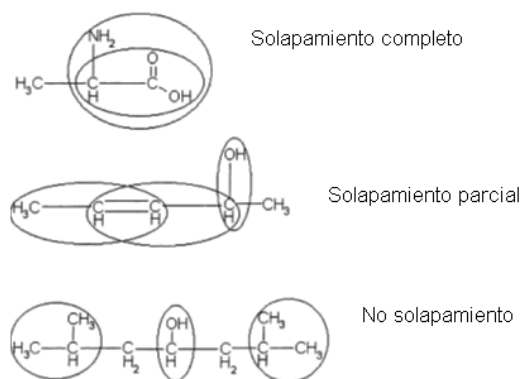


Figura 3.2. Diferentes situaciones relacionadas al solapamiento de grupos de segundo orden. ⁶³

3.1.2.3 Grupos de tercer orden

Los criterios utilizados para el tercer nivel son análogos a los utilizados para el segundo nivel excepto por los tipos de compuestos para los cuales están destinados en este nivel. Sus principales características son:

- a) Los grupos de tercer orden son capaces de describir fragmentos moleculares en compuestos policíclicos.
- b) Permiten una representación muy detallada de los sistemas de anillos aromáticos condensados, anillos no aromáticos y sistema de anillos no fusionados unidos por cadenas en las que se pueden producir diferentes grupos funcionales.

3.1.3 SIMULACIÓN DE PROCESOS: ASPEN PLUS

El objetivo de los programas de simulación es predecir el comportamiento y resultados de un proceso a partir de la realización de balances de masa y energía, así como del estudio del equilibrio químico y de fases, en determinadas condiciones. Para realizar estos cálculos es necesario que el programa cuente con bases de datos de determinados valores de propiedades de los compuestos puros. Si las propiedades que se requieren no se encuentran en la base de datos, los simuladores comerciales tienen la característica de contar con un sistema de estimación de propiedades generalizado, y así es posible calcular las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas tanto para sustancias puras como para mezclas. Aspen Plus es un simulador comercial reconocido ampliamente en el área de ingeniería química que cuenta con los dos métodos de estimación mencionados anteriormente, Benson y Gani, así también otros, como el de Joback.

Aspen Plus dispone de las siguientes opciones para realizar las estimaciones: ⁶⁸

- a) Base de datos de propiedades de componentes puros.
- b) Base de datos de mezclas multicomponentes.
- c) Métodos de estimación.

3.1.3.1 Estimación de propiedades

A través del programa Aspen Plus se puede estimar diversas propiedades como son: entalpías de formación, temperaturas y entalpías de cambio de fase, propiedades críticas, coeficientes de actividad, viscosidades, entre otras.

Una vez que se ha seleccionado el parámetro a estimar, se debe elegir mediante un árbol de decisión el método termodinámico deseado, el cual dependerá de los compuestos presentes y de las condiciones de presión y temperatura del proceso.⁶⁹

El sistema de estimación de propiedades constantes del que dispone Aspen Plus proporciona los siguientes métodos (tabla 3.1 ⁶⁸) para estimar la entalpía estándar de formación. El método de Benson es el más recomendado.

Tabla 3.1. Métodos para estimar la entalpía estándar de formación en Aspen Plus. ⁶⁸

Método	Información requerida
Benson	Estructura
Joback	Estructura
BensonR8	Estructura
Gani	Estructura

La información mínima requerida para la estimación de parámetros por cualquiera de los métodos mencionados es la siguiente:

- Temperatura normal de ebullición (TB por sus siglas en Aspen Plus)
- Peso molecular (MW)
- Estructura molecular

Se deben ingresar todos los datos experimentales disponibles para mejorar las estimaciones. Para los cálculos realizados en este trabajo, únicamente se ingresó para cada compuesto el valor de su peso molecular y su estructura química.

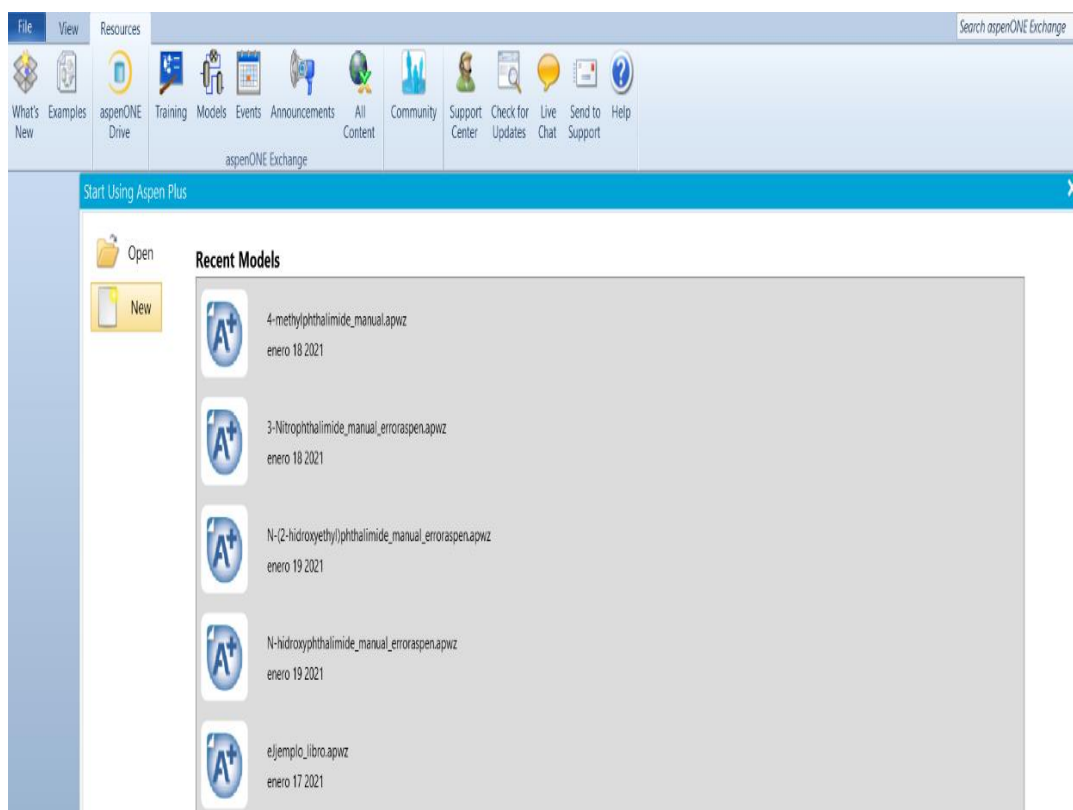
Aspen Plus permite calcular las propiedades mencionadas anteriormente, definiendo la estructura molecular por dos métodos:

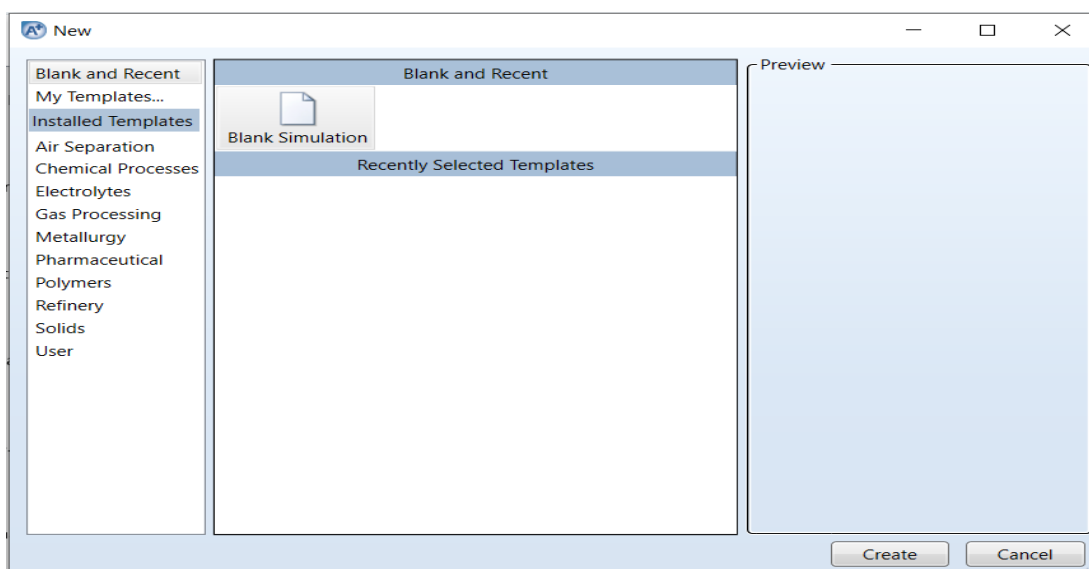
Método específico de grupos funcionales (método A): Este método se utiliza con el objetivo de mejorar la exactitud de las estimaciones, por lo que se deben seleccionar los grupos funcionales de acuerdo con el listado que tiene el programa. Para cada método de contribución de grupos se deben especificar los grupos funcionales que conforman la estructura de la molécula y el número de veces que cada grupo aparece en el compuesto.

Método general (método B): El programa automáticamente genera los grupos funcionales requeridos para los métodos de estimación utilizados en esa simulación.

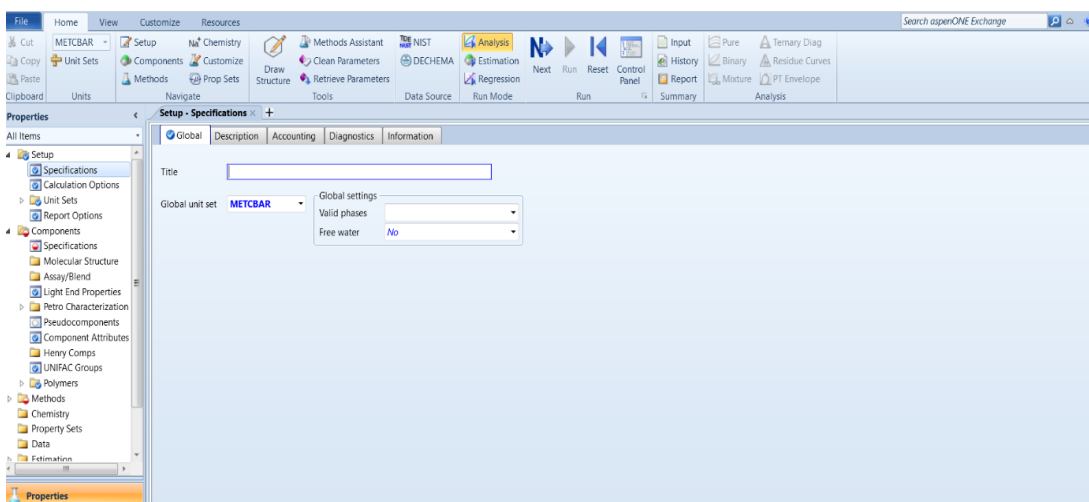
El procedimiento general para realizar la estimación de alguna propiedad termodinámica o de transporte en el simulador de procesos Aspen Plus es el siguiente:

- 1) Se abre *Aspen Plus v8.8* y en la pantalla de inicio se selecciona la opción *New* para comenzar una nueva simulación. Se da clic en la opción *Blank Simulation* y posteriormente en *create*.



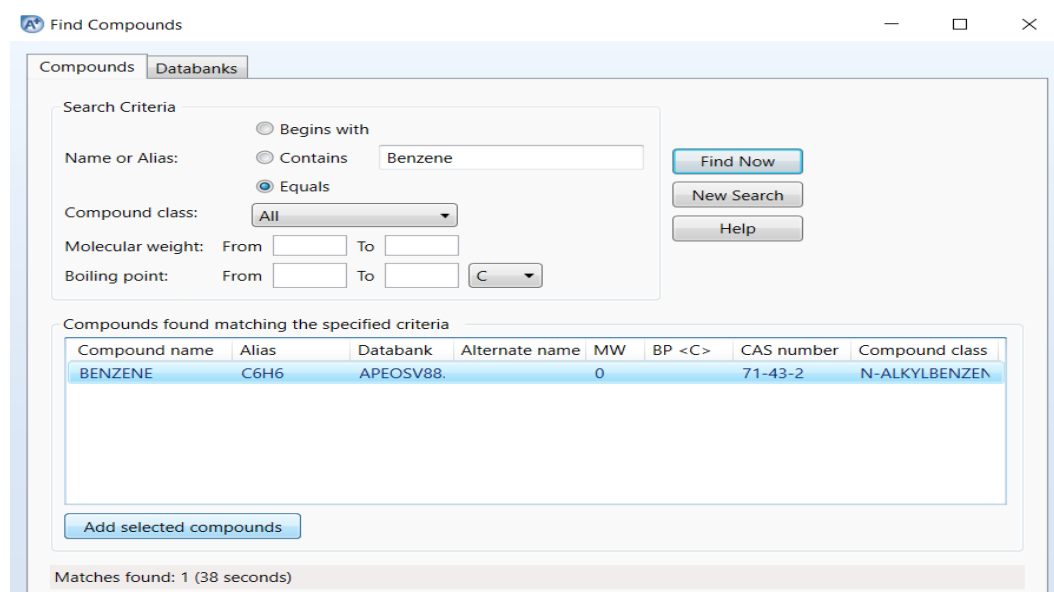
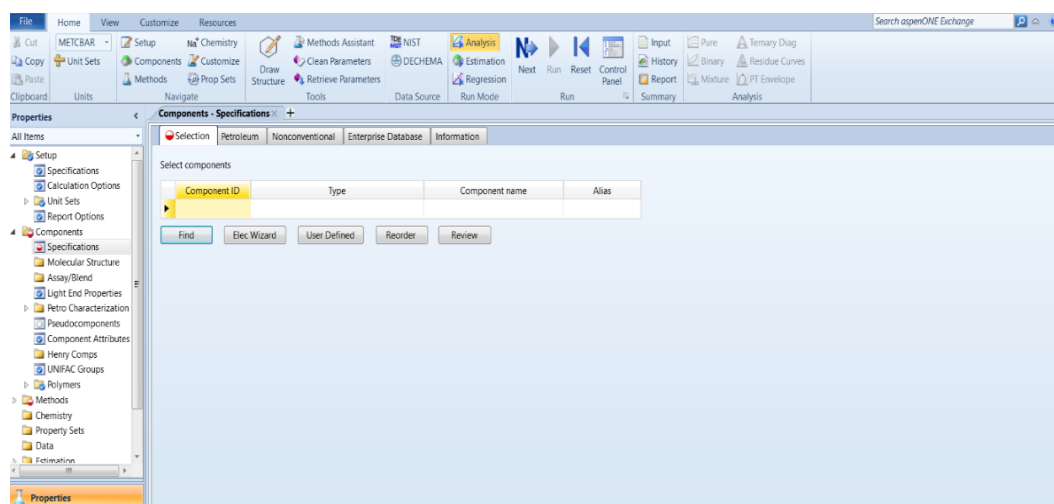


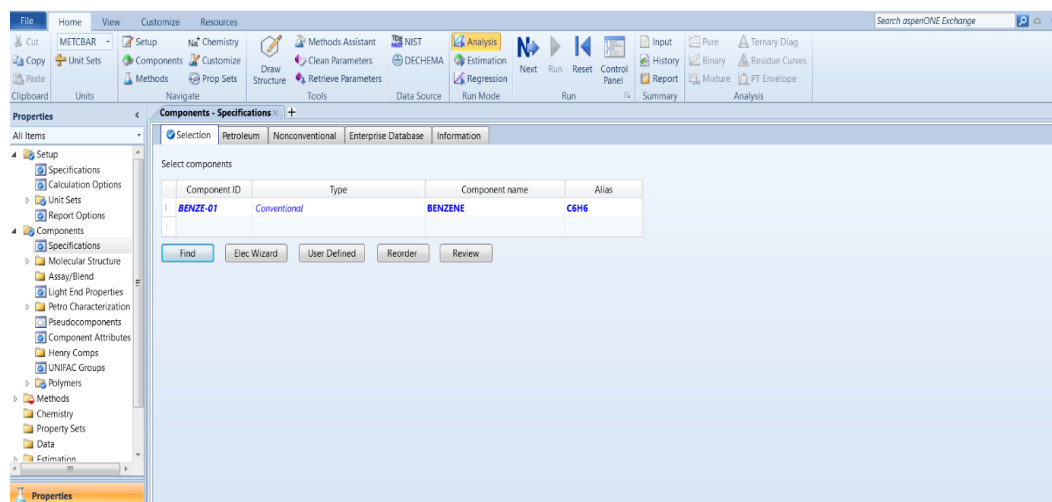
- 2) Se da clic en la opción *setup/specifications* para establecer el sistema de unidades que se va a utilizar.



- 3) En la carpeta *components/specifications*, se indican los componentes a utilizar. Para buscar los componentes se da clic en *find* y comienza la búsqueda del componente deseado por nombre. El nombre deberá ser escrito en inglés y posteriormente seleccionar la opción *Find Now*. Se puede seleccionar de la lista el compuesto correcto por su nombre completo, fórmula química, masa molar, etc. Una vez seleccionada la opción *Add selected compounds*, se cierra la ventana de *find components* y en automático se llenan las siguientes opciones:

- a) *Component ID*: Este es el nombre que Aspen Plus usará en la simulación. El nombre se puede cambiar mientras que sea único dentro de la lista.
- b) *Type*: Esta es la clasificación del modelo que se utilizará para representar este componente.
- c) *Component name*: Este es el nombre que Aspen Plus le da al componente y no es posible cambiarlo.
- d) *Alias*: Se refiere a la fórmula química del compuesto.





En algunas ocasiones los componentes deseados no se encuentran disponibles en la base de datos de Aspen Plus, por lo que se deberá definir manualmente la estructura molecular de este compuesto. La metodología es la siguiente:

- En la carpeta components/specifications se selecciona la opción Component ID y se introduce la fórmula condensada del compuesto deseado.
- Al dar clic en la opción *User Defined* aparece un nuevo *Wizard* el cual sirve de guía para definir al compuesto.
- Las casillas correspondientes a *Component ID* y *Alias* se llenan y se da clic en *Next*.
- Se da clic en la opción *Draw/Import/ Edit structure* para dibujar la estructura molecular con lo cual aparece el *Molecule Editor*.
- En el editor de moléculas, se dibuja la estructura deseada utilizando las opciones de *Bonds and charges*, *Atoms* y *Fragments*. Si se desea se puede dar clic en el icono de guardar (*Export Mol File*) para conservar la estructura.
- El editor de moléculas se cierra y se continúa introduciendo la información disponible en el *Wizard* para componentes no definidos. Se da clic en la pestaña *Next*.
- Se selecciona la opción *Estimate using Aspen property estimation system*.
- Se da clic en la pestaña *finish* y posteriormente en *OK*.
- Se selecciona la carpeta *components/Molecular Structure/molécula creada*
- Se define la estructura molecular mediante el método general o el método específico de grupos funcionales.

- k) Se selecciona la pestaña *Structure* y primero se da clic en la opción *Draw/Import/Edit* y posteriormente en *Calculate Bonds*.
- 4) Se selecciona la opción *Methods/ Specifications* para seleccionar el paquete de propiedades que se desean usar para hacer la simulación.
 - 5) Se selecciona el método UNIFAC como método de cálculo en la sección *Method name*. Las demás secciones se llenan en automático. Estas secciones nos indican que ecuación de estado, conjunto de datos y modelos de entalpía y volumen usará el método base que seleccionamos.
 - 6) En el menú principal se da clic en el icono de *Run* para iniciar la simulación.
 - 7) Se debe esperar a que termine la simulación y se selecciona la carpeta *Estimation/Results* para obtener los resultados estimados.

CAPÍTULO

4



ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

Para garantizar la identidad de los compuestos estudiados, se obtuvieron los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ^1H) para la MDA y la MPDM. En el espectro de RMN ^1H de la MDA (figura 4.1) se identifica el protón del grupo amino en 7.91 ppm en forma de singulete, así también, alrededor de 6.72 ppm los protones correspondientes al metino como un singulete adyacente al grupo carbonilo. Dado que es una molécula simétrica en su estructura química, las señales son equivalentes e integran para el doble de protones, excepto el grupo amino.

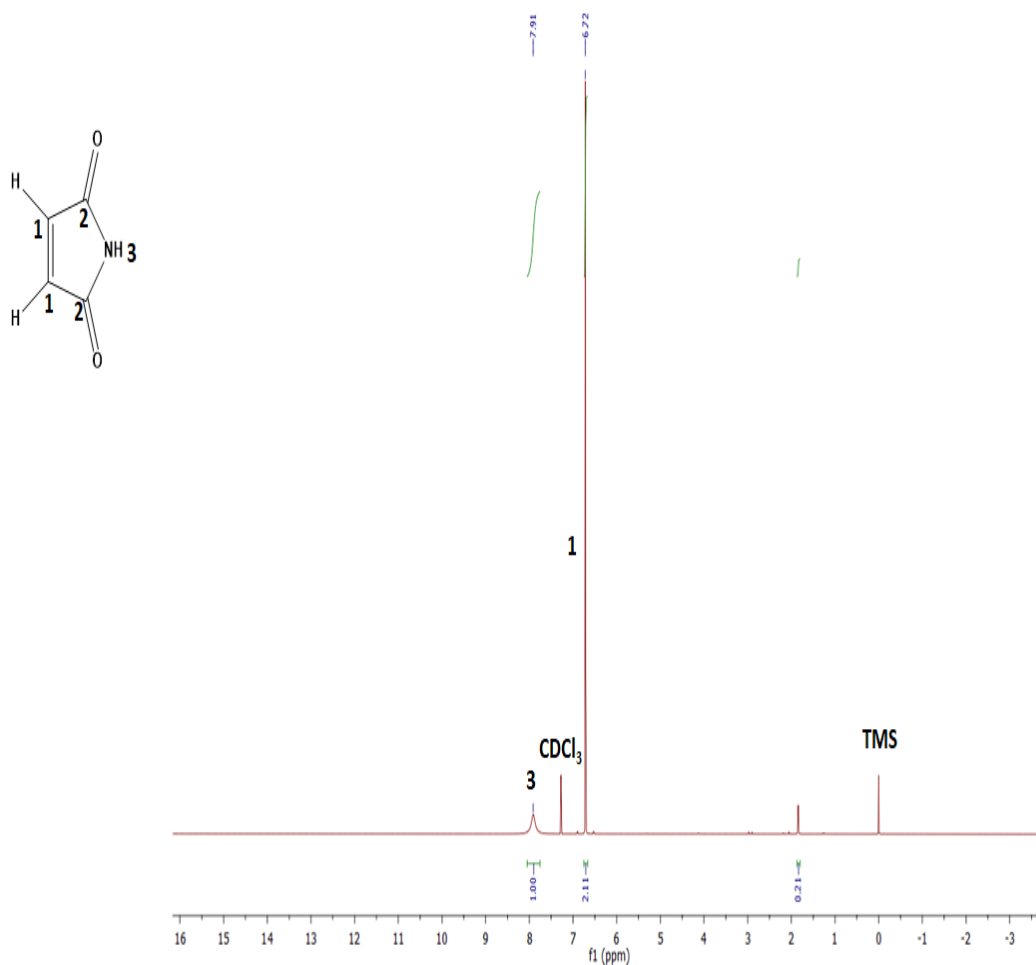


Figura 4.1. RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , δ = ppm) MDA: 7.91 (1H, s, NH-3), 6.72 (2H, s, H-1).

En el espectro de RMN ^1H de la MPDM (figura 4.2) se logra identificar la señal denominada triplete en 7.61 ppm la cual integra para 1 protón. Además, se identifica la señal doblete del metino alrededor de 7.39 ppm la cual integra para 2 protones debido a que son equivalentes entre sí. También se puede ver un singulete correspondiente al metino del anillo aromático en 7.36 ppm. Finalmente se observa la señal del metino en forma de singulete adyacente al grupo carbonilo en 7.21 ppm la cual integra para 4 protones debido a que son equivalentes (Dado que es una molécula simétrica en su estructura química).

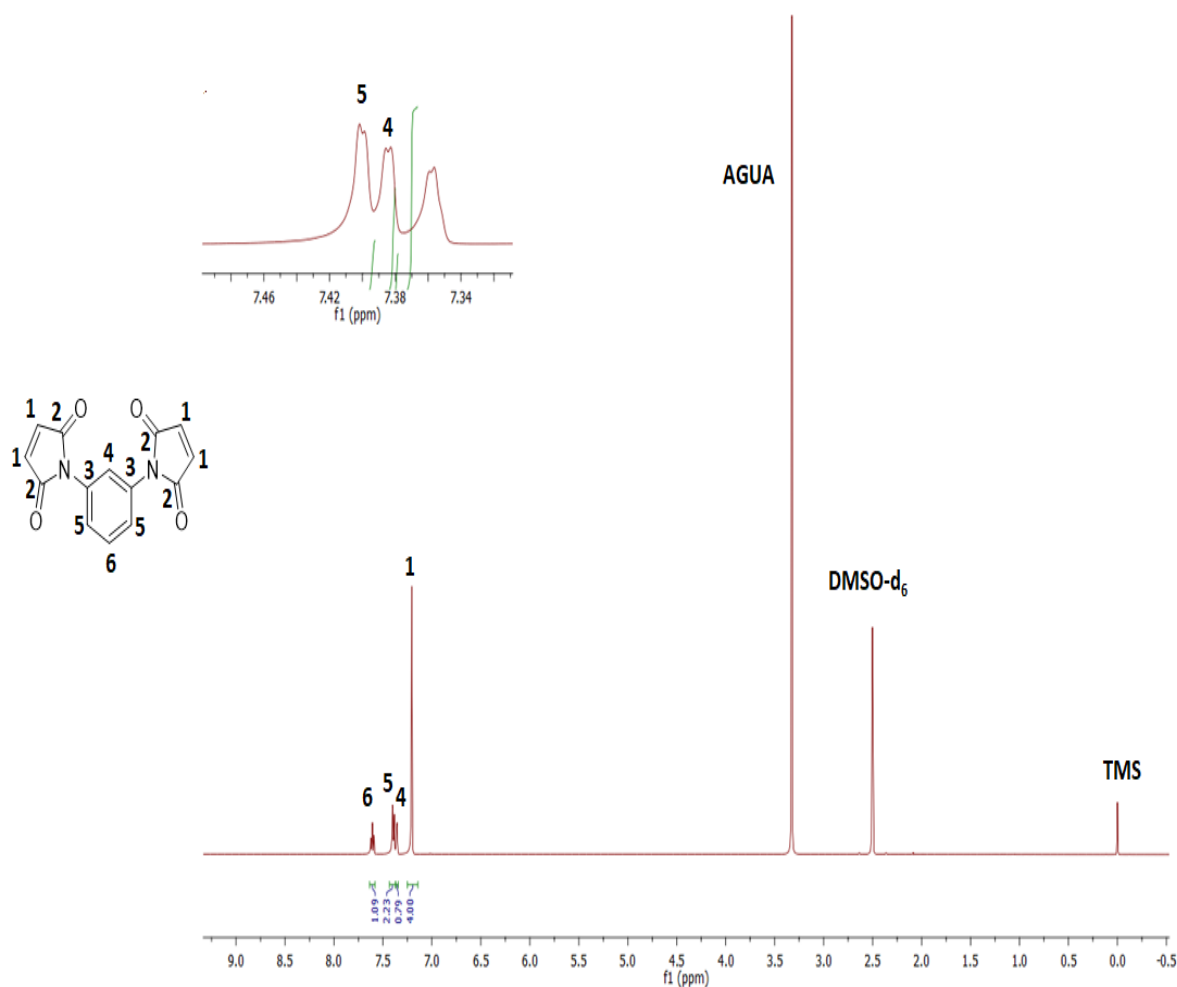


Figura 4.2. RMN ^1H (500 MHz, DMSO- d_6 , δ = ppm) MPDM: 7.61 (1H, t, j = 8.0 Hz, H-6), 7.39 (2H, d, j = 9.5 Hz, H-5), 7.36(1H, s, H-4), 7.21 (4H, s, H-1).

4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Por medio de esta técnica inicialmente se corroboró la pureza de los compuestos estudiados y se obtuvieron los valores de las temperaturas y entalpías de fusión, así como de las capacidades caloríficas en fase cristalina en un intervalo de temperatura definido.

4.2.1 PUREZA, TEMPERATURA Y ENTALPÍA DE FUSIÓN

En las figuras 4.3 y 4.4 se muestran termogramas representativos de la MDA y la MPDM respectivamente. La temperatura y entalpía de fusión de los dos compuestos se determinaron de los termogramas respectivos. Los resultados de los diferentes experimentos se muestran en la tabla 4.1. Como es de esperarse, tanto la T_{fus} , como la $\Delta_{\text{fus}}H$ de la MPDM son mayores que los valores respectivos de la MDA. En el reporte cristalográfico de la MDA,⁷⁰ se muestra que este compuesto contiene enlaces de hidrógeno tipo N-H $\cdots$ O, formando dímeros. En el caso de la MPDM por tener dos anillos de MDA, estas interacciones se pueden incrementar, además por el anillo aromático, las interacciones tipo van der Waals también pueden aumentar.

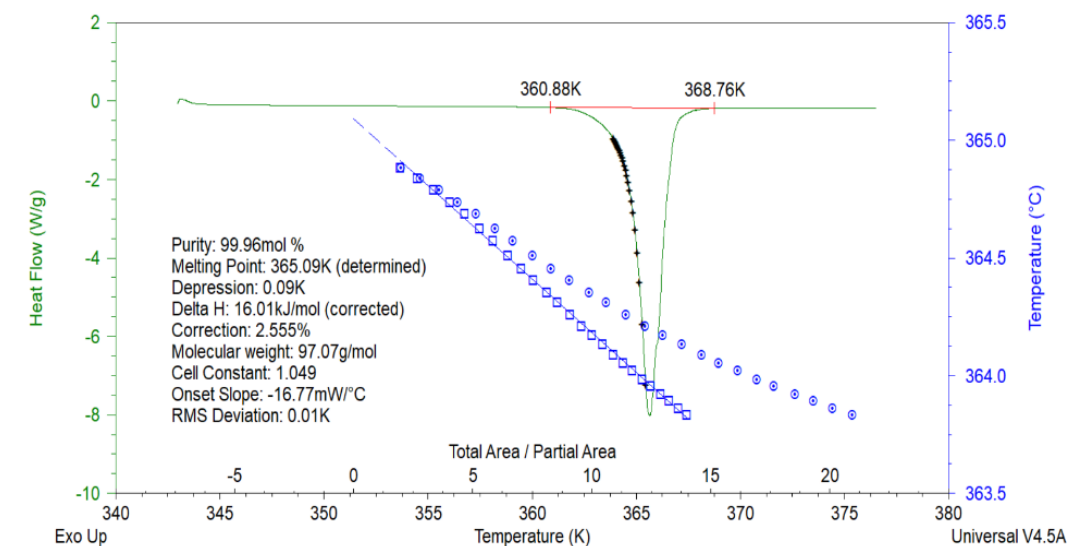


Figura 4.3. Termograma de fusión del compuesto MDA.

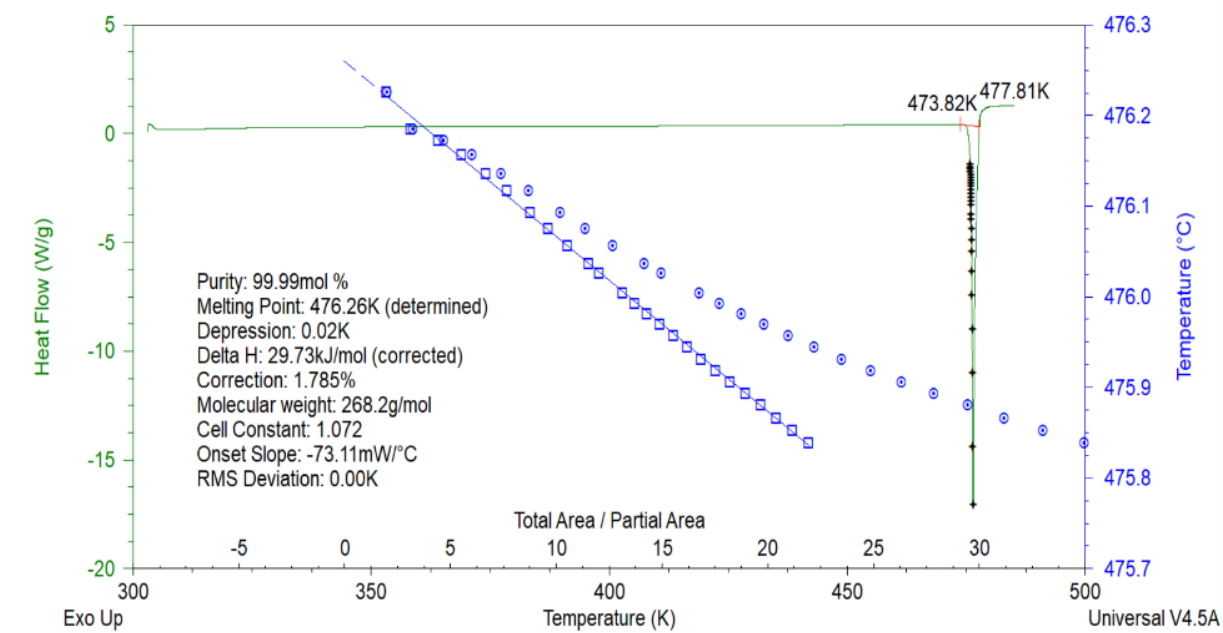


Figura 4.4. Termograma de fusión del compuesto MPDM.

Tabla 4.1. Datos de pureza, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC.

m_{muestra} mg	x Fracción molar	T_{fus} K	$\Delta_{\text{fus}}H$ kJ·mol ⁻¹
MDA			
1.264	0.9998	365.85	16.66
1.689	0.9998	365.74	16.47
1.115	0.9998	365.70	16.50
1.369	0.9996	365.09	16.01
1.072	0.9997	365.10	16.06
2.648	0.9998	364.94	16.06
	0.9997 ± 0.0001	365.40 ± 0.33	16.29 ± 0.23
MPDM			
0.850	0.9999	476.26	29.73
1.741	0.9999	475.74	29.07

*La incertidumbre reportada corresponde a dos veces la desviación estándar de la media.

4.2.2 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA

Para la obtención de la capacidad calorífica molar en un determinado intervalo de temperatura, se utilizó el método de los dos pasos, el cual se describió en la parte experimental del presente trabajo. Para cada uno de los compuestos se realizaron tres mediciones. Los resultados obtenidos de la medición de la capacidad calorífica, $C_{p,m}$ vs T , se ajustaron a una función polinomial de tercer grado. En las tablas 4.2 y 4.3 se muestran las capacidades caloríficas promedio de las tres mediciones para la MDA y MPDM respectivamente. Al final de cada tabla se presenta la ecuación de $C_p(T)$ y el coeficiente de correlación respectivo.

Tabla 4.2. Capacidad calorífica a presión constante en fase cristalina de la MDA.

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
288.15	110.56	320.15	123.12
290.15	111.27	322.15	124.09
292.15	112.12	324.15	124.99
294.15	112.86	326.15	125.87
296.15	113.64	328.15	126.87
298.15	114.38	330.15	127.78
300.15	115.22	332.15	128.84
302.15	116.03	334.15	129.94
304.15	116.71	336.15	131.27
306.15	117.39	338.15	132.53
308.15	118.20	340.15	133.96
310.15	118.98	342.15	135.45
312.15	119.78	344.15	137.03
314.15	120.59	346.15	138.91
316.15	121.40	348.15	140.98
318.15	122.24		

$$C_p(s)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = -2.8295 \times 10^3 + 2.8179 \times 10 T/K - 9.0965 \times 10^{-2} (T/K)^2 + 9.918 \times 10^{-5} (T/K)^3$$

$$r^2 = 0.9997$$

Intervalo de 288.15 K a 348.15 K

Tabla 4.3. Capacidad calorífica a presión constante en fase cristalina de la MPDM.

$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
288.15	243.04	378.15	309.79
293.15	247.82	383.15	313.28
298.15	252.40	388.15	316.32
303.15	256.60	393.15	319.90
308.15	260.72	398.15	323.03
313.15	264.63	403.15	326.51
318.15	268.52	408.15	330.09
323.15	272.42	413.15	333.04
328.15	276.18	418.15	336.53
333.15	279.85	423.15	340.10
338.15	283.43	428.15	343.32
343.15	286.85	433.15	346.90
348.15	290.35	438.15	350.38
353.15	293.62	443.15	353.87
358.15	296.92	448.15	357.27
363.15	300.41	453.15	360.85
368.15	303.54	458.15	364.42
373.15	306.66		

$$C_p(s)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = -4.2173 \times 10^2 + 4.4061 T/K - 9.6679 \times 10^{-3} (T/K)^2 + 8.2901 \times 10^{-6} (T/K)^3$$

$$r^2 = 0.9999$$

Intervalo de 288.15 K a 458.15 K

A la temperatura de 298.15 K, la capacidad calorífica a presión constante en fase cristalina de la MDA es $114.38 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ mientras que para la MPDM es $252.40 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. La capacidad calorífica de una molécula depende de su estructura molecular y de cómo contribuyen a esta las energías traslacional, rotacional, vibracional, electrónica y nuclear. Para el caso de un cristal, se considera que la capacidad calorífica es función únicamente de los grados de libertad vibracionales. El número de grados de libertad vibracionales se calcula con la ecuación $(3n-5)$ para moléculas lineales y $(3n-6)$ para moléculas no lineales, donde n es el número de átomos.

Comparando la capacidad calorífica con los grados de libertad vibracionales de los compuestos, se observa que la MPDM presenta 78 grados de libertad vibracionales respecto a la MDA la cual únicamente presenta 24 grados de libertad vibracionales.

4.3 ENTALPÍA DE SUBLIMACIÓN Y/O VAPORIZACIÓN

Bajo un régimen dinámico de temperatura se analizó la pérdida de masa de la fase cristalina para la MDA y la MPDM en un intervalo de temperatura de 303.15 K a 623.15 K. A partir de los valores de la rapidez de pérdida de masa se obtuvo la entalpía de cambio de fase de cada compuesto.

Para el caso de la MDA sólo fue posible realizar una medición, sin embargo, debido a que el compuesto sublimó y vaporizó, también se calculó la entalpía de vaporización. En la figura 4.5 se muestra el termograma obtenido para la MDA, en el cual se representa la señal de la masa en función de la temperatura o tiempo y la señal de su derivada respecto al tiempo. Se puede observar que en la señal de la derivada de la masa respecto al tiempo hay una pequeña inflexión la cual corresponde a la temperatura de fusión; antes de ese punto el compuesto sufrió una leve pérdida de masa por sublimación, tal que con los valores correspondientes al intervalo de 343 K a 353 K, se calculó la entalpía de sublimación a la temperatura media (T_m) de 348 K. Posterior a la fusión, se observa pérdida de masa por vaporización, tal que los valores correspondientes al intervalo de 373 K a 390 K, fueron utilizados para calcular la entalpía de vaporización a la T_m de 381.5 K. Los valores obtenidos de las mediciones realizadas para la MDA se muestran en las tablas 4.4 y 4.5 donde además, se presentan las ecuaciones ajustadas para cada medición con su respectivo coeficiente de correlación y el valor de la entalpía de cambio de fase a la temperatura media experimental.

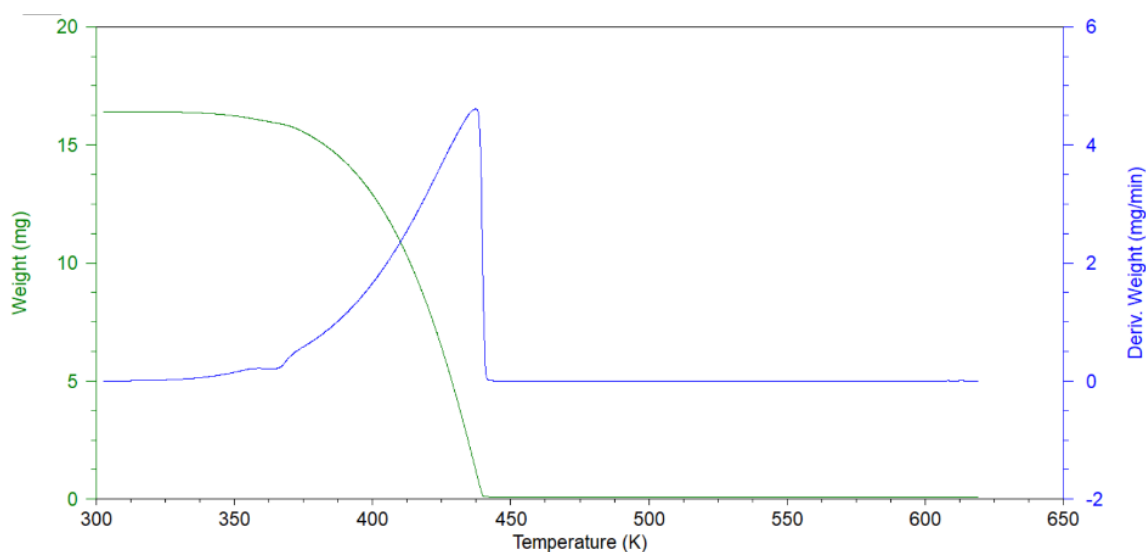


Figura 4.5. Termograma representativo de la MDA.

Tabla 4.4. Datos experimentales y entalpía de sublimación de la MDA mediante TG en régimen dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
343.0	16.3120	1.4686	2.915	-14.501
344.0	16.3028	1.5760	2.907	-14.428
345.0	16.2929	1.7182	2.899	-14.338
346.0	16.2821	1.8540	2.890	-14.260
347.0	16.2707	1.9831	2.882	-14.189
348.0	16.2584	2.1323	2.874	-14.114
349.0	16.2451	2.2914	2.865	-14.039
350.0	16.2308	2.4683	2.857	-13.962
351.0	16.2156	2.6408	2.849	-13.891
352.0	16.1990	2.8309	2.841	-13.819
353.0	16.1815	2.9909	2.833	-13.761

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 11.9 - 9055.2 \frac{1}{T}$$

$$r^2 = 0.9993; \sigma_a = 0.2; \sigma_b = 77.9; \Delta_{cr}^g H_m(348.0 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 75.3 \pm 1.4$$

donde σ_a y σ_b representan la desviación estándar del intercepto y de la pendiente respectivamente. La incertidumbre asociada a la entalpía de cambio de fase corresponde a dos veces la desviación estándar de σ_i , la cual se calcula por $\sigma_i = \sigma_b \cdot R \cdot 10^{-3}$, donde R es la constante molar de los gases.

Tabla 4.5. Datos experimentales y entalpía de vaporización de la MDA mediante TG en régimen dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
373.0	15.6613	8.6960	2.681	-12.639
374.0	15.6074	9.2265	2.674	-12.577
375.0	15.5489	9.6959	2.667	-12.525
376.0	15.4870	10.1379	2.660	-12.477
377.0	15.4220	10.6798	2.653	-12.423
378.0	15.3534	11.1847	2.646	-12.374
379.0	15.2823	11.6852	2.639	-12.327
380.0	15.2086	12.2218	2.632	-12.280
381.0	15.1318	12.7745	2.625	-12.233
382.0	15.0524	13.3534	2.618	-12.186
383.0	14.9698	13.9899	2.611	-12.137
384.0	14.8835	14.5860	2.604	-12.093
385.0	14.7945	15.1637	2.597	-12.051
386.0	14.7003	15.9566	2.591	-11.998
387.0	14.6028	16.5914	2.584	-11.956
388.0	14.5011	17.2408	2.577	-11.915
389.0	14.3948	18.0495	2.571	-11.867
390.0	14.2839	18.7260	2.564	-11.827

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 5.8 - 6884.4 \frac{1}{T}$$

$$r^2 = 0.9995; \sigma_a = 0.1; \sigma_b = 36.7; \Delta_i^g H_m(381.5 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 57.2 \pm 0.6$$

donde σ_a y σ_b representan la desviación estándar del intercepto y de la pendiente respectivamente. La incertidumbre asociada a la entalpía de cambio de fase corresponde a dos veces la desviación estándar de σ_i , la cual se calcula por $\sigma_i = \sigma_b \cdot R \cdot 10^{-3}$, donde R es la constante molar de los gases.

Para la MPDM se obtuvieron dos termogramas, en la figura 4.6 se muestra uno de ellos, en el cual se representa la derivada de la masa en función de la temperatura (la señal de la derivada de pérdida de masa en función del tiempo salió muy irregular). Se puede observar que antes de la temperatura de fusión (punto de inflexión de la señal de la derivada de la masa respecto a la temperatura) hay pérdida de masa debida a la sublimación del compuesto. De esta manera,

utilizando los datos del intervalo de 451 K a 465 K se obtuvo la entalpía de sublimación a la T_m de 458 K. A diferencia de la MDA, no fue posible obtener su entalpía de vaporización debido a que el compuesto después de fundir empieza un proceso de descomposición, tal como se observa también en su termograma obtenido por DSC. Los valores obtenidos de las dos mediciones realizadas para la MPDM se muestran en la tabla 4.6. Al final de la tabla están las ecuaciones ajustadas para cada medición, con su respectivo coeficiente de correlación y el valor de la entalpía de sublimación a la temperatura media experimental.

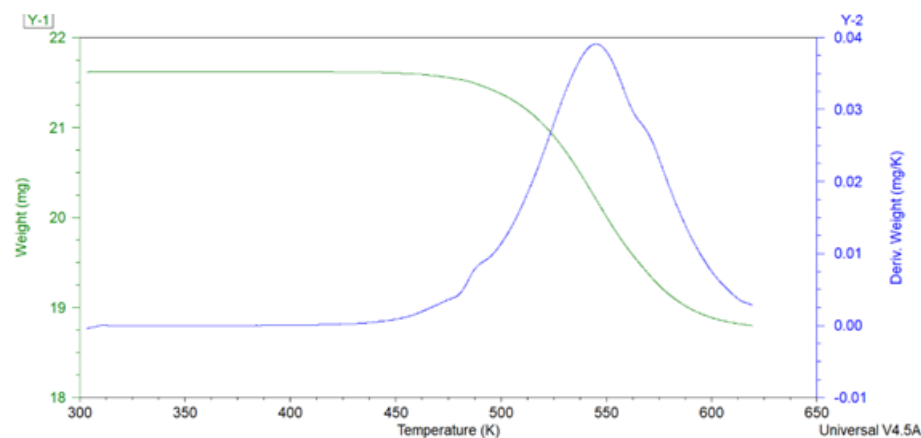


Figura 4.6. Termograma representativo de la MPDM.

Tabla 4.6. Datos experimentales y entalpía de sublimación de la MPDM mediante TG en régimen dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$ ^a	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
451.0	21.6055	0.1531	2.217	-16.489
452.0	21.6045	0.1627	2.212	-16.426
453.0	21.6036	0.1732	2.208	-16.361
454.0	21.6026	0.1835	2.203	-16.301
455.0	21.6012	0.1972	2.198	-16.227
456.0	21.6002	0.2085	2.193	-16.169
457.0	21.5990	0.2218	2.188	-16.104
458.0	21.5975	0.2380	2.183	-16.032
459.0	21.5960	0.2543	2.179	-15.963
460.0	21.5944	0.2715	2.174	-15.896

Continuación Tabla 4.6.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}^a$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
461.0	21.5928	0.2943	2.169	-15.813
462.0	21.5911	0.3153	2.165	-15.742
463.0	21.5890	0.3345	2.160	-15.681
464.0	21.5872	0.3535	2.155	-15.623
465.0	21.5847	0.3770	2.151	-15.557
Serie 2				
453.0	19.0520	0.1772	2.208	-16.338
454.0	19.0505	0.1895	2.203	-16.269
455.0	19.0492	0.2030	2.198	-16.198
456.0	19.0485	0.2160	2.193	-16.133
457.0	19.0473	0.2290	2.188	-16.073
458.0	19.0457	0.2462	2.183	-15.998
459.0	19.0441	0.2637	2.179	-15.927
460.0	19.0423	0.2843	2.174	-15.850
461.0	19.0408	0.3042	2.169	-15.780
462.0	19.0392	0.3210	2.165	-15.724
463.0	19.0370	0.3367	2.160	-15.674
464.0	19.0349	0.3545	2.155	-15.620
465.0	19.0325	0.3725	2.151	-15.569

Serie 1 $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 14.9 - 14155.8 \frac{1}{T}$; $r^2 = 0.9990$; $\sigma_a = 0.3$; $\sigma_b = 116.1$; $\Delta_{cr}^g H_m(458.0 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 117.7 \pm 2.0^b$

Serie 2 $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = 14.1 - 13789.7 \frac{1}{T}$; $r^2 = 0.9976$; $\sigma_a = 0.4$; $\sigma_b = 204.18$; $\Delta_{cr}^g H_m(459.0 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 114.7 \pm 3.4^b$

Promedio ponderado : $< \Delta_{cr}^g H_m(458.5 \text{ K}) > / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} 116.9^c$

^a El valor de esta derivada se obtuvo multiplicando la derivada de la masa en función de la temperatura por la velocidad de calentamiento.

^b σ_a y σ_b representan la desviación estándar del intercepto y de la pendiente respectivamente. La incertidumbre asociada a la entalpía de cambio de fase corresponde a dos veces la desviación estándar de σ_i , la cual se calculó por $\sigma_i = \sigma_b \cdot R \cdot 10^{-3}$, donde R es la constante molar de los gases.

^c El promedio ponderado μ (de dos experimentos) se calculó como $\mu = \sum (x_i / \sigma_i^2) / \sum (1 / \sigma_i^2)$, donde σ_i es la incertidumbre de cada experimento termogravimétrico. En este caso no se calculó la incertidumbre del promedio ponderado por la cantidad insuficiente de experimentos realizados.

Una vez que se obtuvieron los valores de la entalpía de sublimación a una temperatura promedio experimental, se realizaron las correcciones correspondientes para obtener la entalpía de sublimación a la $T = 298.15$ K. Para ello, se usó la ecuación 4.1:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T_{\text{m}}) - \int_{298.15 \text{ K}}^{T_{\text{m}}} [C_{\text{p,m}}(\text{g}) - C_{\text{p,m}}(\text{cr})] dT \quad (4.1)$$

Como no se conoce la $C_{\text{p,m}}(\text{g})$, para la diferencia de capacidades caloríficas $[C_{\text{p,m}}(\text{g}) - C_{\text{p,m}}(\text{cr})]$ se utilizó el valor propuesto por Chickos S.J. y colaboradores,⁷¹ el cual es de $-32.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

En el caso de la MDA, que además de sublimar también se vaporizó, el procedimiento utilizado para obtener la entalpía de sublimación $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(298.15 \text{ K})$, a partir de las entalpías de vaporización y fusión, es el siguiente:

- 1) Se corrige el valor de la entalpía de vaporización $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H(T_{\text{m}})$ a la temperatura de fusión (T_{fus}), utilizando la ecuación de Kirchhoff:

$$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T_{\text{m}}) - \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{m}}} [C_{\text{p,m}}(\text{g}) - C_{\text{p,m}}(\text{l})] dT \quad (4.2)$$

Considerando que no se conoce la capacidad calorífica en fase líquida de los compuestos estudiados, se hizo uso de la ecuación propuesta por Chickos S.J. y colaboradores,⁷¹ donde la diferencia $[C_{\text{p,m}}(\text{g}) - C_{\text{p,m}}(\text{l})]$ se considera igual a $-64.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- 2) Una vez obtenida la entalpía de vaporización a la temperatura de fusión, se calcula la entalpía de sublimación a la temperatura de fusión utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H(T_{\text{fus}}) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H(T_{\text{fus}}) \quad (4.3)$$

- 3) A partir del valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T_{\text{fus}})$, se calcula su respectivo valor a $T = 298.15$ K, mediante la ecuación 4.4:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T_{\text{fus}}) - \int_{298.15 \text{ K}}^{T_{\text{fus}}} [C_{\text{p,m}}(\text{g}) - C_{\text{p,m}}(\text{cr})] dT \quad (4.4)$$

Para el cálculo de $[C_{p,m}(g) - C_{p,m}(cr)]$ se utilizó también el valor propuesto por Chickos S.J. y colaboradores,⁷¹ el cual es de $-32.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Los resultados de la entalpía de cambio de fase de los compuestos estudiados en este trabajo se muestran en la tabla 4.7. Se puede observar que el valor de la $\Delta_{cr}^g H_m(T=298.15 \text{ K})$ para la MDA obtenida a partir de los datos de las zonas de sublimación y vaporización (considerando además la entalpía de fusión a la misma temperatura) del termograma, sólo difiere en $0.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Por otro lado, la magnitud de la entalpía de sublimación de un compuesto depende de la intensidad de sus interacciones intermoleculares en fase cristalina, y esta a su vez depende de la estructura molecular. De acuerdo con lo indicado en el reporte cristalográfico de la MDA,⁷⁰ en el cristal se unen pares de moléculas de MDA para formar dímeros tricíclicos planos por pares de enlaces de hidrógeno intermoleculares $\text{N1-H} \cdots \text{O1}$ (figura 4.7). La molécula A se enlaza con la molécula C y la molécula B se enlaza a la molécula D. El anillo central formado contiene ocho átomos, incluyendo los dos átomos de H. Los dímeros se empaquetan en láminas paralelas con el enlace de hidrógeno limitado a cada par de dímeros. Por tanto, a partir de los resultados del análisis cristalográfico se puede decir que la magnitud de la entalpía de sublimación se debe principalmente a la aportación de las energías intermoleculares debidas a enlaces de hidrógeno.

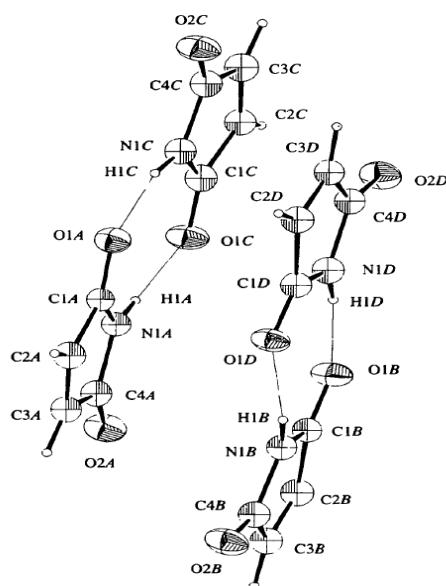


Figura 4.7. Estructura de rayos X de la MDA.⁷⁰

Para el caso de la MPDM, no existen reportes cristalográficos, sin embargo, analizando la estructura se puede inferir que a través de los anillos aromáticos se pueden presentar interacciones del tipo apilamiento π - π cara a cara originadas por el centro del anillo aromático rico en electrones y también se pueden presentar interacciones del tipo $C-H \cdots O$.⁷² Por otro lado, a pesar de que no se pueden formar enlaces de hidrógeno del tipo que predomina en las moléculas de MDA, sí se pueden presentar interacciones dipolares entre los grupos carbonilo $CO \cdots CO$. Estas interacciones son originadas por la deslocalización de electrones entre el par solitario de carácter p de un átomo de oxígeno del grupo carbonilo donante y el oxígeno de un grupo carbonilo aceptor cercano. Este tipo de interacciones son importantes y pueden controlar la geometría y funciones de la molécula, especialmente cuando tienen múltiples grupos carbonilo en su estructura.⁷³

Tabla 4.7. Entalpías de sublimación a 298.15 K de la MDA y de la MPDM.

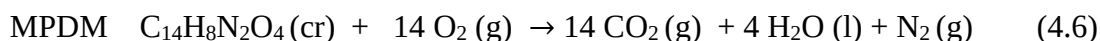
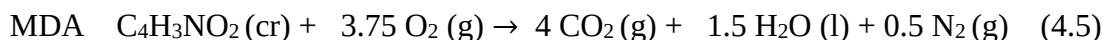
Compuesto	T_m K	$\frac{\Delta_{cr}^g H(T_m)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^g H(298.15 K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	T_m K	$\frac{\Delta_l^g H(T_m)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^g H(298.15 K)^b}{kJ \cdot mol^{-1}}$
MDA	348.0	75.3 ± 1.4^a	76.9 ± 1.4^a	381.5	57.2 ± 0.6^a	76.7 ± 0.6^b
MPDM	458.5	116.9^c	122.0^c	-	-	-

^a La incertidumbre corresponde a dos veces σ_i , donde $\sigma_i = \sigma_b \cdot R \cdot 10^{-3}$ (de un solo experimento) y R es la constante molar de los gases. ^b La incertidumbre es dos veces la incertidumbre combinada, considerando las incertidumbres correspondientes a las entalpías de fusión y vaporización (a partir de $\sigma_i = \sigma_b \cdot R \cdot 10^{-3}$ de un solo experimento). ^c En este caso no se calculó la incertidumbre del promedio ponderado por la cantidad insuficiente de experimentos realizados.

4.4 CALORIMETRÍA DE COMBUSTIÓN

4.4.1 ENERGÍA DE COMBUSTIÓN

Como se mencionó anteriormente, utilizando la técnica de calorimetría de combustión, se determinó experimentalmente la energía liberada durante el proceso de oxidación completa de los compuestos en estudio. Las reacciones de combustión idealizadas de la MDA y la MPDM se muestran en las ecuaciones 4.5 y 4.6 respectivamente.



Las propiedades físicas de los compuestos involucrados en la reacción de combustión se muestran en la tabla 4.8

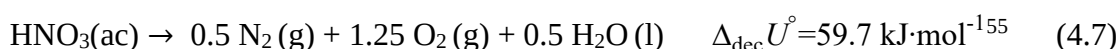
Tabla 4.8. Propiedades físicas de los compuestos utilizados en este trabajo.

Compuesto	CAS	$\frac{M^a}{\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{g}\cdot\text{cm}^3}$	$\frac{(\partial u/\partial p)_T}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}}$
MDA	541-59-3	97.073	1.366 ^b	0.2 ⁵⁶
MPDM	3006.-93-7	268.228	1.567 ^b	0.2 ⁵⁶
Ácido benzoico	65-85-0	122.123	1.27 ^c	0.115 ^d
Algodón	-	28.182	1.5 ^d	0.289 ^d

^a Masa molar calculada con valores recomendados por la IUPAC 2013.⁷⁴ ^b Valor tomado de la referencia ⁷⁵ a 293.15 K. ^c Valor tomado de la referencia.⁷⁶ ^d Valor tomado de la referencia.⁷⁷

Para compuestos que contienen nitrógeno en su estructura química, como es el caso de los compuestos estudiados, se lleva a cabo una reacción secundaria para la formación del ácido nítrico acuoso $\text{HNO}_3(\text{ac})$.

En este caso se requiere la descomposición del ácido mencionado, la cual se lleva a cabo mediante la siguiente reacción:



La determinación de la cantidad de ácido nítrico se llevó a cabo mediante análisis volumétrico, con la neutralización del ácido con una solución de hidróxido de sodio previamente estandarizada.

El valor de la energía de combustión ($\Delta_c U^\circ$) se determinó utilizando la ecuación 4.8:

$$\Delta_c U^\circ(\text{compuesto}) = \frac{\Delta_{\text{IBP}} U + \Delta_{\text{dec}} U^\circ(\text{HNO}_3) + \Delta_\Sigma U - m\Delta_c U^\circ(\text{algodón}) - m\Delta_c U^\circ(\text{auxiliar})}{m(\text{compuesto})} \quad (4.8)$$

Los resultados de los experimentos de combustión de la MDA y MPDM se muestran en la tabla 4.9 y 4.10 respectivamente.

Tabla 4.9. Experimentos de combustión de la MDA a $p^{\circ} = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.

Experimento	1	2	3	4	5
m (Compuesto)/g	0.79809	1.00151	1.40154	1.38759	1.39867
m (Algodón)/g	0.00228	0.00216	0.00206	0.00211	0.00216
m (Platino)/g	11.4747	11.4740	11.4749	11.4743	11.4751
T_i /K	295.2866	295.2883	295.2785	295.2878	295.2948
T_f /K	296.7183	297.0657	297.7289	297.718	297.7446
ΔT_{corr} /K	0.0573	0.0562	0.0400	0.0453	0.0452
ΔT_c /K	1.3744	1.7212	2.4104	2.3849	2.4046
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0169	0.0171	0.0176	0.0176	0.0176
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0165	0.0166	0.0169	0.0168	0.0168
$(-\Delta_{\text{IBP}}U)/\text{kJ}$	13.9610	17.4850	24.4887	24.2296	24.4298
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0344	0.0395	0.0567	0.0525	0.0525
$\Delta_{\text{ign}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0068	0.0087	0.0126	0.0125	0.0125
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{Algodón})/\text{kJ}$	0.0387	0.0366	0.0349	0.0358	0.0366
$(-\Delta_c u^{\circ})(\text{Compuesto})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	17.3930	17.3740	17.3983	17.3889	17.3937
$\langle -\Delta_c u^{\circ}(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = -17.3896 \pm 0.0083$					

En la tabla se muestra para cada experimento: la masa del ácido benzoico m (ácido benzoico), la masa del algodón m (algodón), la masa del platino m (platino), la temperatura inicial T_i y final T_f , la corrección al incremento de temperatura ΔT_{corr} , el incremento de temperatura corregido ΔT_c , el equivalente del contenido energético del estado inicial $\varepsilon^i(\text{cont})$ y final $\varepsilon^f(\text{cont})$, la energía del proceso isotérmico de la bomba $\Delta_{\text{IBP}}U$, la energía suministrada por la ignición $\Delta_{\text{ign}}U$ y las correcciones al estado estándar $\Delta_{\Sigma}U$.

La incertidumbre asociada al valor promedio corresponde a dos veces la incertidumbre estándar.

Tabla 4.10. Experimentos de combustión de la MPDM a $p^{\circ} = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
m (Compuesto)/g	0.62696	0.62960	0.65799	0.66180	0.64356	0.64660	0.64037
m (Ácido benzoico)/g	0.39342	0.39396	0.39463	0.39298	0.39653	0.38942	0.39412
m (Algodón)/g	0.00221	0.00203	0.00220	0.00236	0.00193	0.00213	0.00215
m (Platino)/g	11.4791	11.4788	11.4775	11.4765	11.4756	11.4750	11.4746
T_i /K	295.286	295.2878	295.2777	295.2831	295.2731	295.2849	295.2819
T_f /K	297.785	297.7959	297.8466	297.8604	297.8094	297.8184	297.8097
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0394	0.0412	0.0354	0.0391	0.0311	0.0396	0.0357
$\Delta T_c/\text{K}$	2.4598	2.4669	2.5335	2.5382	2.5052	2.4939	2.4921
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175
$(-\Delta_{\text{IBP}}U)/\text{kJ}$	24.9887	25.0608	25.7375	25.7853	25.4500	25.3352	25.3169
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0323	0.0327	0.0321	0.0319	0.0319	0.0317	0.0319
$\Delta_{\text{ign}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0166	0.0166	0.0171	0.0172	0.0169	0.0168	0.0168
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{Algodón})/\text{kJ}$	0.0375	0.0344	0.0373	0.0400	0.0327	0.0361	0.0364
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{Ácido B.})/\text{kJ}$	10.3917	10.4060	10.4237	10.3800	10.4736	10.2860	10.4102
$(-\Delta_c u^{\circ})(\text{Compuesto})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	23.1445	23.1434	23.1423	23.1432	23.1445	23.1436	23.1451
$\langle -\Delta_c u^{\circ}(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = -23.1438 \pm 0.0007$							

La simbología utilizada tiene el mismo significado de la tabla 4.9. La incertidumbre asociada al valor promedio corresponde a dos veces la incertidumbre estándar.

4.4.2 ENTALPÍA DE COMBUSTIÓN Y DE FORMACIÓN EN FASE CRISTALINA

Una vez obtenido el valor de la energía de combustión específica estándar, se calcula el valor de la energía de combustión molar estándar empleando el valor de la masa molar de cada compuesto. Con lo anterior, es posible determinar las entalpías de combustión $\Delta_c H_m^\circ$ de los compuestos en estudio a partir de la ecuación 4.9:

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta v(g)RT \quad (4.9)$$

donde R es la constante molar de los gases con un valor de $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T es la temperatura de referencia (298.15 K) y $\Delta v(g)$ es la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos de las sustancias gaseosas en la reacción de combustión idealizada y se calcula por medio de la ecuación 4.10:

$$\Delta v(g) = \sum_{i=1}^n v_i(\text{productos en fase gaseosa}) - \sum_{j=1}^n v_j(\text{reactivos en fase gaseosa}) \quad (4.10)$$

donde v_i y v_j son los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos en fase gaseosa respectivamente. Posteriormente, se calcula el valor de la entalpía de formación molar estándar aplicando la ley de Hess.

A continuación, se muestran las ecuaciones utilizadas para los compuestos estudiados en este trabajo:

➤ Maleimida

$$\Delta_f H_m^\circ [\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2(\text{cr})] = 4\Delta_f H_m^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + 1.5\Delta_f H_m^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H_m^\circ [\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2(\text{cr})] \quad (4.11)$$

➤ N, N'-(1,3-fenileno) dimaleimida

$$\Delta_f H_m^\circ [\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4(\text{cr})] = 14\Delta_f H_m^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + 4\Delta_f H_m^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H_m^\circ [\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4(\text{cr})] \quad (4.12)$$

En la tabla 4.11 se presenta la energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y la entalpía de formación molar estándar en fase sólida de los compuestos estudiados.

Tabla 4.11. Energía de combustión específica, energía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar de la fase cristalina de los compuestos en estudio a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$.

Compuesto	$-\Delta_c u^\circ$ ^a $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	$-\Delta_c U_m^\circ$ ^b $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^\circ$ ^b $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ ^b $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
MDA	17.3896 ± 0.0083	1688.0 ± 0.9	1686.1 ± 0.9	-316.6 ± 1.4
MPDM	23.1438 ± 0.0007	6207.6 ± 3.7	6205.2 ± 3.7	-447.3 ± 5.2

^a La incertidumbre corresponde a dos veces la incertidumbre estándar.

^b La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida con un nivel de confianza del 95 % y un factor de cobertura $k = 2$ la cual incluye la incertidumbre de la energía de combustión del ácido benzoico y de los materiales auxiliares, así como la incertidumbre estándar de los experimentos de combustión.

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 4.11, se puede observar que la entalpía de combustión más negativa corresponde a la MPDM, lo cual se explica a partir de la naturaleza y de la cantidad de enlaces que se rompen y que se forman. Por otro lado, se presenta la misma tendencia en cuanto a la entalpía de formación en fase cristalina. Esta última propiedad, depende la energía intrínseca de las moléculas, es decir, de la energía de los enlaces químicos y de las interacciones intermoleculares en la red cristalina. Por lo anterior, la molécula que contenga los enlaces e interacciones intermoleculares más fuertes es aquella que libera mayor energía en su reacción de formación. Esto explica porque la MPDM tiene una entalpía de formación más negativa ya que posee mayor número de enlaces C=O, C–N, C–H, C=C y C–C.

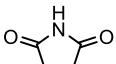
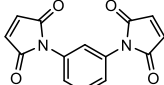
4.4.3 ENTALPÍA DE FORMACIÓN EN FASE GASEOSA EXPERIMENTAL

Para determinar la entalpía de formación en fase gaseosa $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ se utiliza la ecuación 4.13 la cual combina los valores de las entalpías de formación molar estándar en fase cristalina y los valores de las entalpías de sublimación molar estándar correspondiente.

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{cr}) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H \quad (4.13)$$

Los valores obtenidos para la entalpía de formación en fase gaseosa se presentan en la tabla 4.12. Se puede observar que el valor obtenido para la MDA difiere en $6.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ del valor estimado por Matos y colaboradores (Tabla 1.1).³²

Tabla 4.12. Entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidos experimentalmente a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$.

Compuesto	Estructura	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})^a$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}} H_m^\circ^b$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})^c$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
MDA		-316.6 ± 1.4	76.9 ± 1.4	-239.7
MPDM		-447.3 ± 5.2	122.0	-325.3

^a La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida con un nivel de confianza del 95 % y un factor de cobertura $k = 2$.

^b Para la MDA la incertidumbre asociada a la entalpía de cambio de fase corresponde a dos veces $\sigma_i = \sigma_b \cdot R \cdot 10^{-3}$ (de un solo experimento). Para la MPDM no se calculó la incertidumbre del promedio ponderado por la insuficiente cantidad de experimentos realizados.

^c En este caso no se calculó la incertidumbre combinada correspondiente a la entalpía de formación en fase gaseosa, debido a la insuficiente cantidad de experimentos realizados para la entalpía de sublimación.

Con los valores obtenidos de $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, se puede calcular el incremento entálpico al añadir el grupo fenilmaleimida a la MDA, este valor es de $(-85.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ como se muestra en la Figura 4.8. En el esquema de esta figura también se presenta el incremento entálpico al comparar la ftalimida y la N, N'-(1,3-fenilen) bisftalimida, el cual es de (-83.8 ± 9.4) . Se puede observar que el incremento es muy semejante.

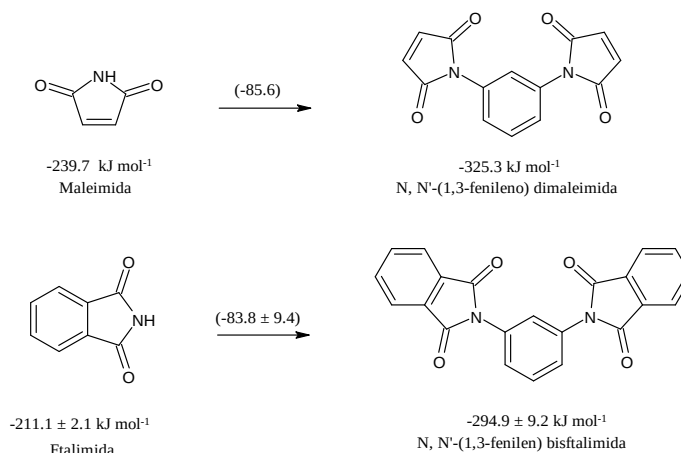


Figura 4.8. Incrementos entálpicos en fase gaseosa cuando a la maleimida se le adiciona el grupo fenilmaleimida, y a la ftalimida se le adiciona el grupo fenilftalimida.

4.5 ESTIMACIÓN DE LA ENTALPÍA DE FORMACIÓN EN FASE GASEOSA.

Se estimaron las entalpías de formación en fase gaseosa de los compuestos estudiados aplicando dos métodos por contribuciones de grupo, Benson y Gani, y a través del programa Aspen Plus. Para probar la eficacia de los métodos, primero se realizaron estimaciones de una serie de compuestos que tienen el grupo imida en un ciclo y cuyos valores han sido obtenidos experimentalmente.

Para la estimación por contribuciones tipo Benson, primero se utilizaron los valores que se encuentran en las tablas de Domalsky,⁷⁸ (tabla 4.14) sin embargo, la diferencia en términos absolutos entre el valor experimental y el valor estimado fue mayor a $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para algunos compuestos. Esto debido a que en estas tablas no se encuentra la contribución correspondiente a la corrección de la tensión del anillo (rsc) de la MDA. En el trabajo de Salas et al.¹⁰ se calculó esta corrección a partir de derivados de la maleimida, la cual es $132.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En el presente trabajo, utilizando el valor obtenido experimentalmente de la $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ de la MDA, se calculó la magnitud respectiva de la tensión del anillo. En la Tabla 4.13, se encuentran los grupos con los cuales se calculó el valor de $130.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ como rsc para la MDA. Este valor es muy cercano al propuesto en el trabajo de Salas et al.¹⁰

Tabla 4.13. Grupos tipo Benson utilizados para la obtención del rsc de la MDA.

Compuesto	Grupo	Frec.	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
Maleimida $\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2$	$\text{N}(\text{CO})_2(\text{H})$	1	-91	-91
	$\text{CO}(\text{N})(\text{Cd})$	2	-171.8	-343.6
	$\text{Cd}(\text{H})(\text{CO})$	2	32.3	64.6
	rsc MDA	1	130.3	130.3

Para el compuesto MPDM, si se aplica el valor de rsc obtenido en este trabajo y todos las contribuciones de grupo restantes se toman de la tabla de Domalsky, la diferencia en términos absolutos entre el valor experimental y el valor estimado es de $98.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cuando para el grupo $\text{N}(\text{C}_\text{B})(\text{CO})_2$ se utiliza el valor $-46.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, propuesto también en el trabajo de Salas et al.¹⁰ la diferencia en términos absolutos entre el valor experimental y el valor estimado se reduce

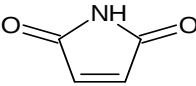
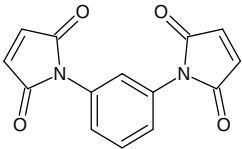
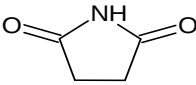
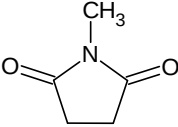
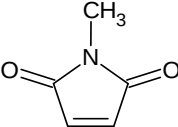
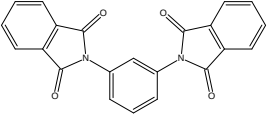
a $12.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. No obstante, el valor del $\text{N}(\text{C}_\text{B})(\text{CO})_2$, se puede mejorar, considerando el valor experimental de la MPDM obtenido en el presente trabajo y el valor obtenido en citada referencia, tal que el nuevo valor para esta contribución es $-44.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En la Tabla 4.15 se presentan las estimaciones con las contribuciones de grupo obtenidas en este trabajo. Se puede observar que la diferencia en términos absolutos entre el valor experimental y el valor estimado de la $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ para la MPDM, es de $7.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En la tabla 4.16 se presentan las entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas por contribuciones de grupo tipo Gani. Se puede observar que el error absoluto para la succinimida y la MPDM es relativamente alto, sin embargo, para el resto de los compuestos el error es comparable al obtenido por el método de Benson.

Las entalpías de formación en fase gaseosa estimadas por contribuciones de grupo tipo Benson, utilizando el programa Aspen Plus, se muestran en la tabla 4.17. De acuerdo con los resultados presentados en esta tabla, se puede observar que los valores estimados utilizando el método A, (descrito en el capítulo 3), tienen un menor error (en términos absolutos en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que cuando es usado el método B. Específicamente, para el caso de la MDA, se observa que la diferencia absoluta utilizando los métodos A y B, es de 5.6 y $41.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. En el caso de la MPDM, utilizando el método A, se observa una diferencia (en términos absolutos) de $36.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para este compuesto, el programa no evaluó en forma automática (método B) el valor de la $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ posiblemente debido a su estructura química y alta masa molar.

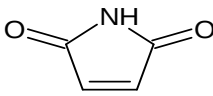
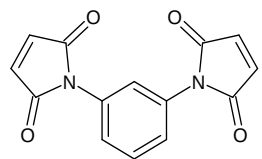
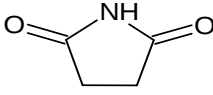
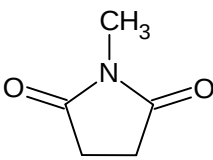
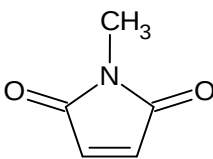
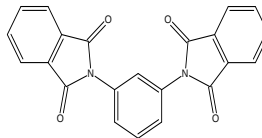
Finalmente, en la tabla 4.18 se muestran los valores experimentales y estimados de la entalpía de formación en fase gaseosa de los compuestos MDA y MPDM. Así también, se presentan los valores calculados por métodos teóricos, los cuales fueron realizados por el Dr. Juan Manuel Solano Altamirano. Se puede observar que la menor diferencia en términos absolutos, para los dos compuestos, se obtuvo con los valores obtenidos por cálculos teóricos.

Tabla 4.14. Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas por contribuciones de grupo tipo Benson.

Compuesto	Fórmula condensada	Grupo	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$	Frec.	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ Experimental	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ Estimada
 Maleimida	$\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2$	$\text{N}(\text{CO})_2\text{H}$	-91	1	-239.7 [Valor obtenido en este trabajo]	-344.3 (104.6)
		$\text{CO}(\text{C}_\theta)(\text{N})$	-171.8	2		
		$\text{Cd}(\text{H})(\text{CO})$	32.3	2		
		rsc succinimide	25.7	1		
 N, N'-(1,3-fenileno) dimaleimida	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{CO}(\text{C}_\theta)(\text{N})$	-171.8	4	-325.3 [Valor obtenido en este trabajo]	-435.7 (110.5)
		$\text{Cd}(\text{H})(\text{CO})$	32.3	4		
		$\text{C}_\text{B}(\text{C}_\text{B})_2\text{H}$	13.81	4		
		$\text{C}_\text{B}(\text{C}_\text{B})_2\text{N}$	-1.3	2		
		$\text{N}(\text{C}_\text{B})(\text{CO})_2$	9.12	2		
		rsc succinimide	25.7	2		
 Succinimida	$\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{CO}(\text{C})(\text{N})$	-133.26	2	-375.5 $\pm$ 1.5 Ref. [64]	-375.5 (0.0)
		$\text{C}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{C})$	-21.84	2		
		$\text{N}(\text{H})(\text{CO})_2$	-91	1		
		rsc succinimide	25.7	1		
 N-metilsuccinimida	$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$	$\text{C}(\text{H})_3(\text{N})$	-42.26	1	-389.7 $\pm$ 1.5 Ref. [33]	-338.4 (51.3)
		$\text{CO}(\text{C})(\text{N})$	-133.26	2		
		$\text{C}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{C})$	-21.84	2		
		$\text{N}(\text{C})(\text{CO})_2$	-11.64	1		
		rsc succinimide	25.7	1		
 N-metilmaleimida	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{CO}(\text{C}_\theta)(\text{N})$	-171.8	2	-256.0 $\pm$ 1.6 Ref. [33]	-307.2 (51.2)
		$\text{Cd}(\text{H})(\text{CO})$	32.3	2		
		$\text{C}(\text{H})_3(\text{N})$	-42.26	1		
		$\text{N}(\text{C})(\text{CO})_2$	-11.64	1		
		rsc succinimide	25.7	1		
 N, N'-(1,3-fenilen) bisftalimida	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_\text{B}(\text{C}_\text{B})_2\text{H}$	13.81	12	-294.9 $\pm$ 9.2 Ref. [10]	-217.4 (77.5)
		$\text{CO}(\text{N})(\text{C}_\text{B})$	-128.0	4		
		$\text{C}_\text{B}(\text{CO})(\text{C}_\text{B})_2$	15.5	4		
		$\text{C}_\text{B}(\text{N})(\text{C}_\text{B})_2$	-1.3	2		
		$\text{N}(\text{C}_\text{B})(\text{CO})_2$	9.12	2		
		rsc succinimide	25.7	2		

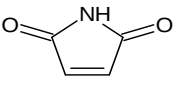
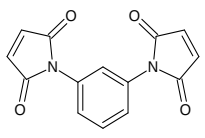
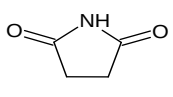
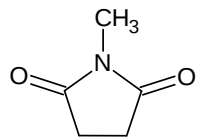
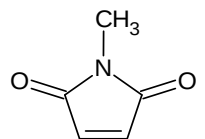
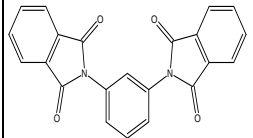
La diferencia (en términos absolutos) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre el valor experimental y el valor estimado se encuentra indicada entre paréntesis.

Tabla 4.15. Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas por contribuciones de grupo tipo Benson.

Compuesto	Fórmula condensada	Grupo	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$	Frec.	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ Experimental	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ Estimada
 Maleimida	$\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2$	$\text{N}(\text{CO})_2\text{H}$ $\text{CO}(\text{C}_4)(\text{N})$ $\text{Cd}(\text{H})(\text{CO})$ rsc maleimide	-91 -171.8 32.3 130.3	1 2 2 1	-239.7 [Valor obtenido en este trabajo]	-239.7 (0.0)
 N, N'-(1,3-fenileno) dimaleimida	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{CO}(\text{C}_4)(\text{N})$ $\text{Cd}(\text{H})(\text{CO})$ $\text{C}_B(\text{C}_B)_2\text{H}$ $\text{C}_B(\text{C}_B)_2\text{N}$ $\text{N}(\text{C}_B)(\text{CO})_2$ rsc maleimide	-171.8 32.3 13.81 -1.3 -44.2 130.3	4 4 4 2 2 2	-325.3 [Valor obtenido en este trabajo]	-333.2 (7.9)
 Succinimida	$\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{CO}(\text{C})(\text{N})$ $\text{C}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{C})$ $\text{N}(\text{H})(\text{CO})_2$ rsc succinimide	-133.26 -21.84 -91 25.7	2 2 1 1	-375.5 $\pm$ 1.5 Ref. [64]	-375.5 (0.0)
 N-metilsuccinimida	$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$	$\text{C}(\text{H})_3(\text{N})$ $\text{CO}(\text{C})(\text{N})$ $\text{C}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{C})$ $\text{N}(\text{C})(\text{CO})_2$ rsc succinimide	-42.26 -133.26 -21.84 -67.7 25.7	1 2 2 1 1	-389.7 $\pm$ 1.5 Ref. [33]	-394.5 (4.8)
 N-metilmaleimida	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{CO}(\text{C}_4)(\text{N})$ $\text{Cd}(\text{H})(\text{CO})$ $\text{C}(\text{H})_3(\text{N})$ $\text{N}(\text{C})(\text{CO})_2$ rsc maleimide	-171.8 32.3 -42.26 -67.7 130.3	2 2 1 1 1	-256.0 $\pm$ 1.6 Ref. [33]	-258.7 (2.7)
 N, N'-(1,3-fenilen) bisftalimida	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_B(\text{C}_B)_2\text{H}$ $\text{CO}(\text{N})(\text{C}_B)$ $\text{C}_B(\text{CO})(\text{C}_B)_2$ $\text{C}_B(\text{N})(\text{C}_B)_2$ $\text{N}(\text{C}_B)(\text{CO})_2$ rsc phthalimide	13.8 -128.0 15.5 -1.3 -44.2 49.7	12 4 4 2 2 2	-294.9 $\pm$ 9.2 Ref. [10]	-276.0 (18.9)

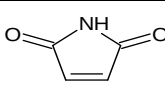
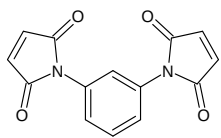
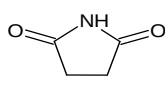
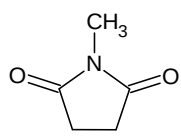
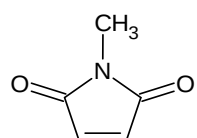
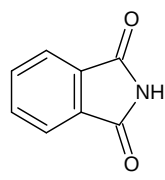
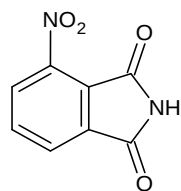
La diferencia (en términos absolutos) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre el valor experimental y el valor estimado se encuentra indicada entre paréntesis.

Tabla 4.16. Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas por contribuciones de grupo tipo Gani.

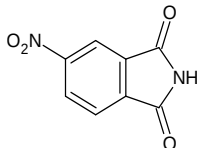
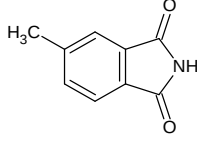
Compuesto	Fórmula condensada	Grupo	$\Delta_f H_m^\circ(g)$	Frec.	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ Experimental	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ Estimada
 Maleimida	$C_4H_3NO_2$	CH=CH (Cyclic) CO(Cyclic) NH(Cyclic) Five member ring	57.8276 -190.6895 43.5426 0.5335	1 2 1 1	-239.7 [Valor obtenido en este trabajo]	-237.2 (2.5)
 N, N'-(1,3-fenileno) dimaleimida	$C_{14}H_8N_2O_4$	CH=CH (Cyclic) CO(Cyclic) aC except as above aCH N(Cyclic) AROMRINGS1s3 Five member ring	57.8276 -190.6895 24.0669 6.7368 92.2971 3.8909 0.5335	2 4 2 4 2 1 2	-325.3 [Valor obtenido en este trabajo]	-340.2 (14.9)
 Succinimida	$C_4H_5NO_2$	NH(Cyclic) CO(Cyclic) CH2(Cyclic) Five member ring	43.5426 -190.6895 -22.4553 0.5335	1 2 2 1	-375.5 $\pm$ 1.5 Ref. [64]	-340.0 (35.5)
 N-metilsuccinimida	$C_5H_7NO_2$	CH3 N(Cyclic) CO(Cyclic) CH2(Cyclic) Five member ring CH3-Ncyc-COcyc	-62.944 92.2971 -190.6895 -22.4553 0.5335 -13.7445	1 1 2 2 1 2	-389.7 $\pm$ 1.5 Ref. [33]	-381.7 (8.0)
 N-metilmaleimida	$C_5H_5NO_2$	CH3 N(Cyclic) CH=CH (Cyclic) CO(Cyclic) Ncyc-CH3 Five member ring	-62.944 92.2971 57.8276 -190.6895 -0.5124 0.5335	1 1 1 2 1 1	-256.0 $\pm$ 1.6 Ref. [33]	-251.9 (4.1)
 N, N'-(1,3-fenilen) bisftalimida	$C_{22}H_{12}N_2O_4$	aCH N(Cyclic) CO(Cyclic) aC fused with non-aromatic aC as except Five member ring aC-COcyc (fused rings) AROM.FUSED[2] AROMRINGS1S3	6.7368 92.2971 -190.6895 6.9 24.1 0.5 15.4 10.5 3.9	12 2 4 4 2 2 4 2 1	-294.9 $\pm$ 9.2 Ref. [10]	-291.9 (3.0)

La diferencia (en términos absolutos) en $kJ \cdot mol^{-1}$ entre el valor experimental y el valor estimado se encuentra indicada entre paréntesis.

Tabla 4.17. Entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa obtenidas en Aspen Plus por contribuciones de grupo tipo Benson.

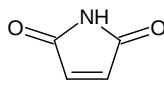
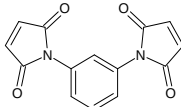
Compuesto	Fórmula condensada	Grupo	$\Delta_f H_m^\circ(g)$	Frec.	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ Experimental	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ Estimada ^a	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$ Estimada ^b
 Maleimida	C ₄ H ₃ NO ₂	CD-(CO)(H)	35.59	2	-239.7	-245.3	-280.9
		N-(CO) ₂ (H)	-77.5	1	[Valor obtenido en este trabajo]	(5.6)	(41.2)
		CO-(N)(C)	-137.3	2			
		SUCCINIMIDE	35.6	1			
 N, N'-(1,3-fenileno) dimaleimida	C ₁₄ H ₈ N ₂ O ₄	N-(CO) ₂ (CB)	-2.1	2	-325.3	-288.8	NC
		CO-(N)(C)	-137.3	4	[Valor obtenido en este trabajo]	(36.5)	
		CD-(CO)(H)	35.59	4			
		CB-H	13.82	4			
		CB(N)	-2.1	2			
		SUCCINIMIDE	35.6	2			
 Succinimida	C ₄ H ₅ NO ₂	CO-(N)(C)	-137.3	2	-375.5 ± 1.5	-360.0	-360.0
		C-(CO)(C)(H) ₂	-21.77	2	Ref. [64]	(15.5)	(15.5)
		N-(CO) ₂ (H)	-77.5	1			
		SUCCINIMIDE	35.6	1			
 N-metilsuccinimida	C ₅ H ₇ NO ₂	C-(N)(H) ₃	-42.2	1	-389.7 ± 1.5	-349.4	-299.2
		CO-(N)(C)	-137.3	2	Ref. [33]	(40.3)	(90.5)
		C-(CO)(C)(H) ₂	-21.77	2			
		N-(CO) ₂ (C)	-24.7	1			
		SUCCINIMIDE	35.6	1			
 N-metilmaleimida	C ₅ H ₅ NO ₂	CO-(N)(C)	-137.3	2	-256.0 ± 1.6	-270.3	-220.1
		CD-(CO)(H)	35.59	2	Ref. [33]	(14.3)	(35.9)
		C-(N)(H) ₃	-42.2	1			
		N-(CO) ₂ (C)	-24.7	1			
 Ftalimida	C ₈ H ₅ NO ₂	CO-(N)(C)	-137.3	2	-211.1 ± 2.1	-215.6	-230.2
		CB-H	13.82	4	Ref. [34]	(4.5)	(19.1)
		CB(CO)	40.61	2			
		N-(CO) ₂ (H)	-77.5	1			
 3-nitroftalimida	C ₈ H ₄ N ₂ O ₄	CO-(N)(C)	-137.3	2	-195.0 ± 6.7	-195.9	-150.0
		CB-H	13.82	3	Ref. [29]	(0.9)	(45.0)
		CB(CO)	40.61	2			
		CB(N)	-2.1	1			
		N-(CO) ₂ (H)	-77.5	1			
		SUCCINIMIDE	35.6	1			

Continuación Tabla 4.17.

 4-nitroftalimida	$C_8H_4N_2O_4$	CO-(N)(C)	-137.3	2	-216.3 ± 3.5 Ref. [29]	-195.9 (20.4)	-150.1 (66.2)
		CB-H	13.82	3			
		CB(CO)	40.61	2			
		CB(N)	-2.1	1			
		N-(CO) ₂ (H)	-77.5	1			
		SUCCINIMIDE	35.6	1			
 4-metilftalimida	$C_9H_7NO_2$	CO-(N)(C)	-137.3	2	-245.9 ± 7.1 Ref. [29]	-236.0 (9.9)	-260.8 (14.9)
		CB-H	13.82	3			
		CB(CO)	40.61	2			
		C-(C)(H) ₃	-42.2	1			
		N-(CO) ₂ (H)	-77.5	1			
		SUCCINIMIDE	35.6	1			

^a Valor obtenido por este método definiendo la estructura molecular usando el método específico de grupos funcionales (método A). ^b Valor obtenido por este método definiendo la estructura molecular usando el método general (método B). La diferencia (en términos absolutos) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre el valor experimental y el valor estimado se encuentra indicada entre paréntesis. NC significa valor no calculado por el simulador.

Tabla 4.18. Comparación de las entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa, obtenidas por diferentes alternativas para los compuestos estudiados.

Compuesto	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ Experimental	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ Benson Valores de Domalski	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ Benson Correcciones de este trabajo y Salas et al. ¹⁰	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ Gani	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ ASPEN Método A	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ ASPEN Método B	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ Cálculos teóricos
 Maleimida	-239.7	-344.3 (104.6)	-239.7 (0.0)	-237.2 (2.5)	-245.3 (5.6)	-280.9 (41.2)	-236.9 (2.8)
 N, N'-(1,3-fenileno) dimaleimida	-325.3	-435.7 (110.5)	-333.2 (7.9)	-340.2 (14.9)	-288.8 (36.5)	NC	-322.4 (2.9)

La diferencia (en términos absolutos) en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre el valor experimental y el valor estimado se encuentra indicada entre paréntesis. NC significa valor no calculado por el simulador.

CONCLUSIONES

1. Se encontraron las condiciones y disolventes necesarios para la purificación de la N, N'-(1,3-fenileno) dimaleimida obteniéndose una pureza superior a 99.9 %.
2. Para la maleimida y la N, N'-(1,3-fenileno) dimaleimida se determinaron experimentalmente: temperatura y entalpía de fusión, capacidades caloríficas, entalpías de sublimación y entalpía de formación estándar en fase cristalina y gaseosa.
3. A partir de los valores experimentales de la entalpía de formación en fase gaseosa de la maleimida, fue posible obtener el valor de la corrección de la tensión de anillo (rsc).
4. A partir de los valores experimentales de la entalpía de formación en fase gaseosa de la N, N'-(1,3-fenileno) dimaleimida, fue posible mejorar el valor de la contribución a la entalpía de formación en fase gaseosa del grupo $N(C_B)(CO)_2$, propuesto por Salas et al.¹⁰
5. Se compararon las entalpías de formación en fase gaseosa entre los datos experimentales y los calculados por estimaciones. Se observó un menor error para los valores obtenidos por contribuciones de grupo tipo Gani.
6. Mediante el uso de un programa de simulación de procesos llamado Aspen Plus, se obtuvieron y compararon las entalpías de formación en fase gaseosa contra los valores obtenidos experimentalmente. Se concluyó que cuando se ingresan manualmente en Aspen Plus los grupos en los que se divide la molécula, se obtiene menor error.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ [1] Levine, N. I. Fisicoquímica. Quinta edición, Mc Graw Hill, España, **2002**.
- ² [2] Engel, T.; Reid, P. Introducción a la fisicoquímica: Termodinámica. Primera edición, Pearson Educación, México, **2007**.
- ³ [3] Moran, M. J.; Shapiro, H. N. Fundamentos de Termodinámica técnica. Segunda edición, Ed. Reverté, España **2004**.
- ⁴ [4] Atkins, P.; De Paula, J. "Physical Chemistry," 8th Edition, Oxford University Press, New York, **2006**.
- ⁵ [5] Martinho Simões, J. A.; Minas da Piedade M. E. Molecular Energetics, Oxford University Press, New York, **2008**.
- ⁶ [6] Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. México, Mc Graw Hill, **2003**.
- ⁷ [7] Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry, Wiley, Hoboken, NJ, **2007**.
- ⁸ [8] Cramer, C. J. Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models, John Wiley, Chichester **2002**.
- ⁹ [9] Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. The Properties of Gases and Liquids, 5a Edition, **2004**, McGraw-Hill.
- ¹⁰ [10] Salas López, K.; García Castro, M. A.; Amador, P.; Herrera González, A. M.; Galicia Aguilar, A.; Amador, F.A.; Hernández Pascasio, F.; Flores, Henoc. Standard enthalpies of formation of N,N'-(1,3phenylene)bis(phthalimide) and N,N'-(1,3phenylene)bis(phthalimide-5-carboxylic acid). Termochim. Acta **697**, **2021**. 1-9.
- ¹¹ [11] Gaina, V.; Nechifor, M. ; Gaina, C.; Ursache O. Maleimides – a versatile platform for polymeric materials designed/tailored for high performance applications, Polymer-Plastics Technology and Materials, **2020**.
- ¹² [12] McMurry, J. Química orgánica. Séptima edición, Cengage Learning, **2008**, 493,497.
- ¹³ [13] Mizori, F. G. US Patent 5973166, **1999**.
- ¹⁴ [14] Matuszak, N.; Muccioli, G. G.; Labar, G.; Lambert, D. M. Synthesis and in Vitro Evaluation of N-Substituted Maleimide Derivatives as Selective Monoglyceride Lipase Inhibitors. J. Med. Chem. **2009**, 52, 7410–7420.
- ¹⁵ [15] Peifer, C.; Stoiber, T.; Unger, E.; Totzke, F.; Schächtele, C.; Marmé, D.; Brenk, R.; Klebe, G.; Scholl-meyer, D.; Dannhardt, G. J. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of 3,4-Diarylmaleimides as Angiogenesis Inhibitors. Med. Chem. **2006**, 49, 1271–1281.
- ¹⁶ [16] Warnecke, A.; Fichtner, I.; Garmann, D.; Jaehde, U.; Kratz, F. Synthesis and Biological Activity of Water-Soluble Maleimide Derivatives of the Anticancer Drug Carboplatin Designed as Albumin-Binding Prodrugs. Bioconjugate Chem. **2004**, 15, 1349–1359.
- ¹⁷ [17] Basurto, J. C.; Alcántara, I. V.; Fonseca, L. M. E.; Ferrara, J. G. T. p-Aminobenzoic acid derivatives as acetylcholinesterase inhibitors. Eur. J. Med. Chem. **2005**, 40, 732–735.
- ¹⁸ [18] Patel, R.; Sabet, S. A. US Patent 5621045, **1997**.
- ¹⁹ [19] Wideman, L.G. European Patent 0 475 222 B1, **1996**.
- ²⁰ [20] Switky, A. US Patent 2413489, **1995**.
- ²¹ [21] Huang, J. P.; Whyman, E. N. US Patent 2010218892, **2010**.
- ²² [22] Barry, D. European Patent 0234766, **1987**.

- ²³ [23] Gouri, C.; Reghnadhan, C. P.; Ramaswamy, R.; Ninan, K. N. Thermal decomposition characteristics of Alder-ene adduct of diallyl bisphenol A novolac with bismaleimide: effect of stoichiometry, novolac molar mass and bismaleimide structure. *Eur Polymer*. **2002**, J 38,503–510.
- ²⁴ [24] Sava, M. Synthesis and thermal behaviour of some bismaleimides with hexafluoroisopropylidene groups. *Materiale Plastice*. **2009**, 46:32–36.
- ²⁵ [25] Biran, V. About Modifying the Action of N, N'-bis-imides of Unsaturated Dicarboxylic Acids, Aliphatic Polyamides; Reports of the Academy of Sciences: Byelorussian SSR, Vol. 27 (8), pp 717–719. **1983**.
- ²⁶ [26] Wideman et al. US Patent 5300585, **1994**.
- ²⁷ [27] Wang, F. M.; Yu, M. H.; Cheng, C. S.; Pradanawati, S. A.; Lo, S. C.; Rick, J. J. *Power Sources* 231, **2013**, 18–22.
- ²⁸ [28] Prokopchuk, N. R.; Krut'ko, E. T.; Zhuravleva, M. V. Modification of polyamide 6 by N,N'-Bis-Maleamide acid. BSTU. No. 4. Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology. **2013**.
- ²⁹ [29] Salas López, K. Tesis de Doctorado. Estudio termoquímico de derivados de la ftalimida. BUAP, Puebla, México, **2017**.
- ³⁰ [30] Ramírez Sánchez, M.A. Tesis de Maestría. Estudio termoquímico, experimental y teórico, de tres N-ftalimidias. BUAP, Puebla, México, **2017**.
- ³¹ [31] García Castro, M. Tesis de Doctorado. Estudio termoquímico de derivados del anhídrido y del ácido ftálico. BUAP, Puebla, México, **2015**.
- ³² [32] Matos, M. A. R.; Miranda, M. S.; Pereira, S. M. M.; Morais, V. M.; Liebman, J. F. The Experimental and Computational Thermochemistry of 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Dianhydride: Is This 10 π Multiring Species Aromatic?. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 7181–7188.
- ³³ [33] Roux, M. V.; Jiménez, P.; Martín-Luengo, M. A.; Dávalos, J. Z.; Sun, Z.; Hosmane, R. S.; Liebman, J. F. The Elusive Antiaromaticity of Maleimides and Maleic Anhydride: Enthalpies of Formation of N-Methylmaleimide, N-Methylsuccinimide, N-Methylphthalimide, and N-Benzoyl-N-methylbenzamide, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2732–2737.
- ³⁴ [34] Ribeiro da Silva, M. A. V.; Santos, C. P. F.; Monte, M. J. S.; Sousa, C. A. D. Thermochemical Studies of Phthalimide and Two N-alkylsubstituted Phthalimides (alkyl=ethyl and n-propyl), *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, 83, 533–539.
- ³⁵ [35] Brown, M. E. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 1: Principles and Practice*. Department of Chemistry, Ohio State University; USA; **1998**.
- ³⁶ [36] Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H. J. *Differential Scanning Calorimetry*; Ed. Springer, 2da Edition, Verlag Berlin, **2003**.
- ³⁷ [37] Differential Scanning Calorimeter, Q Series™ Getting Started Guide, Revision K, Issued January **2004**.
- ³⁸ [38] Sabbah, R.; Xu-wu, A.; Chickos, J. S.; Planas Leitão, M. L.; Roux, M. V.; Torres, L.A. Reference Materials for Calorimetry and Differential Thermal Analysis. *Thermochim Acta* 331 **1999** 93–204.
- ³⁹ [39] Kirkwood, J. G.; Oppenheim, I. *Chemical Thermodyn*. McGraw-Hill, **1961**, 176–177.
- ⁴⁰ [40] Plato, C.; Glasgow, A. R. J. Differential scanning calorimetry as a general method for determining the purity and heat of fusion of high-purity organic chemicals. Application to 95 compounds. *Anal Chem* 41, **1969**, 330–336.
- ⁴¹ [41] Brown, M. E. *J. Chem. Edu.* 56, **1979**, 310–313.
- ⁴² [42] McNaughton, J. L.; Mortimer, C. T. *Calorimetría Diferencial de Barrido*, Perkin Elmer Corporation, EUA, **1975**, 33.
- ⁴³ [43] Moore, W.J. *Fisicoquímica Básica*, 2ª Edición, Prentice Hall, **1986**.

- ⁴⁴ [44] Santos, L. M. N. B. F.; Schröder, B.; Fernandes, O. O. P.; Ribeiro Da Silva, M.A.V. Measurement of enthalpies of sublimation by drop method in a Calvet type calorimeter: design and test of a new system. *Thermochim Acta*. **2004**; 415: 15-20.
- ⁴⁵ [45] Knudsen, M. Die Molekular strömung der Gase durch Offnungen und die Effusion. *Ann. Physik*. **1909**, 28, 999–1016.
- ⁴⁶ [46] Hatakeyama, T. *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*. John Wiley & Sons, **1999**.
- ⁴⁷ [47] Price, D. M.; Hawkins, M. Calorimetry of Two Disperse Dyes Using thermogravimetry. *Thermochim Acta* 315 **1998** 19-24.
- ⁴⁸ [48] Pieterse, N.; Focke, W. W. Diffusion-controlled evaporation through a stagnant gas: estimating low vapour pressures from thermogravimetric data. *Termochim. Acta* 406 **2003** 191-198.
- ⁴⁹ [49] Tanaka, S. *Thermochim. Acta* 61, 147, **1983**.
- ⁵⁰ [50] Kubaschewski, O.; Hulgren, R. *Experimental Thermochemistry*. Interscience Publisher. Vol. 2, **1962**.
- ⁵¹ [51] Flores H.; Amador P. Standard molar enthalpies of formation of crystalline stereoisomers of Aldo-1, 4-lactones. *J Chem Thermodyn* 36 **2004** 1019–1024.
- ⁵² [52] Informe de calibración KM0013-07 KGML Metrologia, Puebla, Pue. **2007**.
- ⁵³ [53] Camarillo, E.A.; Flores, H. & Carvente, J. Gas-phase standard enthalpy of formation of 3,5-dimethyl-4-nitroisoxazole determined by semi-micro-combustion calorimetry and thermal analysis. *J Therm Anal Calorim* 139, 2197–2202. **2020**.
- ⁵⁴ [54] Rojas, A. J. *Chem. Thermodyn.* 34, 1729-1743, **2002**.
- ⁵⁵ [55] Rossini, F. D. *Experimental Thermochemistry, measurement of heats of reaction*. Interscience, New York **1956**.
- ⁵⁶ [56] Washburn, E. W.; “Standard States for Bomb Calorimetry”. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 10. pp. 525-558. **1933**.
- ⁵⁷ [57] Sunner, S.; Mansonn, M. *Combustion calorimetry*. Pergamon press, primera edición, **1979**, Inglaterra.
- ⁵⁸ [58] Archer, D. G. Thermodynamic Properties of Synthetic Sapphire. (α -Al₂O₃), Standard Reference Material 720 and the Effect of Temperature-Scale Differences on Thermodynamic Properties. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 22, 1441-1453, **1993**.
- ⁵⁹ [59] ASTM E2040-19, Standard Test Method for Mass Scale Calibration of Thermogravimetric Analyzers, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2019**.
- ⁶⁰ [60] National Institute of Standards & Technology, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid Calorimetric Standard ,**2007**, 1-4.
- ⁶¹ [61] Song, L.; Hongxia, Y.; Shuyao, F.;Shu, L. Phosphorus-containing flame-retardant bismaleimide resin with high mechanical properties. *Polym. Bull.* **2017**.
- ⁶² [62] Ramos Mendoza, F. Tesis de Doctorado. Difenil disulfuros y difenil sulfuros: un estudio sobre sus propiedades termodinámicas. BUAP, Puebla, México, **2018**.
- ⁶³ [63] Marrero, J.; Gani, R. Group-Contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilib.* 183-208. **2001**.
- ⁶⁴ [64] Meng-Yan, Y.; Pilcher, G. Enthalpies of Combustion of Succinic Anhydride, Glutaric Anhydride, and Glutarimide. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, 22, 893–898.
- ⁶⁵ [65] Benson, S. W.; Buss, J. H. Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. *Thermodynamic Properties. J. Chem. Phys.* vol. 29 **1958**.

- ⁶⁶ [66] Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. The properties of gases & liquids. 4th edition. McGraw-Hill. **1987**.
- ⁶⁷ [67] Hukkerikar, A. S.; Meier, R. J.; Gürkan, S.; Gani, R. A method to estimate the enthalpy of formation of organic compounds with chemical accuracy. *Fluid Phase Equilib.* 23-32. **2013**.
- ⁶⁸ [68] Aspen Physical Property System- Physical Property Methods and Models. 11.1. **2001**.
- ⁶⁹ [69] Dimian, A. C. Integrated Design and Simulation of Chemical Processes. Computer-Aided Chemical Engineering Series, Volume 13, **2003**.
- ⁷⁰ [70] Cox, P.J.; Parker, S.F. *Acta Cryst.* **1996**. C52, 2578,2580.
- ⁷¹ [71] Chickos, J. S.; Hosseini, S.; Hesse, G. D.; Liebman, F. J. Heat Capacity Corrections to a Standard State: A comparison of new and some Literature Methods for Organic Liquids and Solids. *Struct. Chem.* **1993**, 4, 271–278.
- ⁷² [72] Jozefus, B. J.; Mooibroek, J. Intermolecular π - π Stacking Interactions Made Visible. *J. Chem. Educ.* **2021**, 98, 540-545.
- ⁷³ [73] Allen, H.; Baalham, C. ; Lommerse, J.; Raithby, P. Carbonyl-Carbonyl Interactions can be Competitive with Hydrogen Bonds. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science.* **1998** ; Vol. 54, No. 3. pp. 320-329.
- ⁷⁴ [74] Meija, J.; Coplen, T. B.; Berglund, M.; Brand, W. A.; Bièvre, P.; Gröning, M.; Holden, N. E.; Irrgeher, J.; Loss, R. D.; Walczyk, T.; Prohaska, T. *Pure Appl. Chem.* 88. **2016**, 265-291.
- ⁷⁵ [75] Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02, consultado en línea el 19 de agosto de **2019**, del sitio web: <https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>.
- ⁷⁶ [76] Hastedt, J. E. *Pharm. Res.* 23, 10, **2006**, 2427-2440.
- ⁷⁷ [77] Good, W. D.; Scott, D. W. In *Experimental Thermochemistry*; Skinner, H. A. Ed. Interscience: New York, **1962**; Vol. 2, Chapter 2.
- ⁷⁸ [78] Domalski, E. S.; Hearing E. D. Estimation of the Thermodynamic Properties of C–H–N–O–S–Halogen Compounds at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22, 805–829.