



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“RESULTADOS PRELIMINARES DE LA
TERMOQUÍMICA DEL ANHÍDRIDO FTÁLICO”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

Rafael Lara Jiménez

Directores de Tesis:

Dr. Miguel Ángel García Castro

Dra. María Patricia Amador Ramírez

Puebla, Pue.

Febrero 2016

Índice

Introducción	2
---------------------------	---

Objetivos

Objetivo general.....	5
Objetivos particulares.....	5

Capítulo 1: Antecedentes

1.1 Anhídrido ftálico	7
1.2 Técnicas Calorimétricas.....	11
1.2.1 Calorimetría diferencial de barrido.....	11
1.2.2 Calorimetría de combustión.....	15
1.2.3 Calorímetro de bomba.....	15
1.2.4 Energía de combustión estándar.....	19
1.2.5 Tipos de combustión.....	21
1.3. La técnica de efusión de Knudsen	22
1.3.1 Entalpía de sublimación	24
1.4 Química teórica.....	25
1.4.1 Capacidad calorífica en fase gaseosa a partir de cálculos computacionales.....	26
1.5 Entalpía de formación en fase gaseosa	27

Capítulo 2: Metodología

2.1 DSC.....	30
2.1.1 Calibración del DSC.....	30
2.1.2 Procedimiento para determinar la pureza, entalpía y temperatura de fusión.....	31

2.2 Calorimetría de combustión	34
2.2.1 Calibración y precisión del calorímetro de combustión	34
2.2.2 Determinación de la exactitud del calorímetro de combustión con estándar secundario.	35
2.2.3 Desarrollo de los experimentos de combustión del FA.	36
2.3 Técnica de Efusión de Knudsen.....	39
2.3.1 Desarrollo de los experimentos de sublimación con la técnica de efusión de Knudsen.....	40

Capítulo 3: Resultados y Discusiones

3.1 Resultados de análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido.	44
3.2 Calorimetría de Combustión	45
3.3 Determinación de la entalpía de sublimación por la técnica de Efusión de Knudsen.....	49
3.4 Evaluación de la constante de equilibrio.	56

Conclusiones	60
---------------------------	----

Perspectivas	61
---------------------------	----

Bibliografía	62
---------------------------	----

Índice de Figuras

Capítulo 1: Antecedentes

Figura 1. Estructura del anhídrido ftálico.....	7
Figura 2. Oxidación de naftaleno.	7
Figura 3. Obtención de anhídrido ftálico a partir de o-xileno.....	8
Figura 4. Incrementos entálpicos en fase gaseosa del FA con ftalimida y algunos derivados (K, 2015).	10
Figura 5. Correlación del incremento entálpico para compuestos con benceno.	10
Figura 6. Esquema de un instrumento típico para el análisis térmico diferencial.....	12
Figura 7. Esquema de un soporte de muestra y de los hornos de un DSC.....	13
Figura 8. Esquema una celda de DSC de flujo de calor..... ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 9. Esquema de un Calorímetro.	14
Figura 10. Esquema representativo de un calorímetro isoperibólico de bomba estática.....	16
Figura 11. Esquema representativo de un calorimétrico isoperibólico de bomba rotatoria.....	17
Figura 12. Diagrama general del ajuste de los valores a condiciones estándar.	20
Figura 13. Diagrama para la determinación de ΔcU°	21
Figura 14. Diagrama de entalpías de fases.....	24

Capítulo 2: Metodología

Figura 15. DSC utilizado, modelo 1 Mettler Toledo.....	30
Figura 16. Calorímetro isoperibólico de bomba estática. ¡Error! Marcador no definido.	

Figura 17. Bomba y cabezal utilizado en experimentos. **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 18. Equipo de sublimación utilizado para los experimentos39

Capítulo 3: Resultados y Discusiones

Figura 19. Termograma obtenido del experimento del FA. . **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 20. Correlación de incremento entalpico de entalpias de formación en fase cristalina con valor reportado den literatura del FA.47

Figura 21. Correlación de incremento de entalpico con valor sustituido en el FA.48

Figura 22. Gráfico de $\ln v$ en función del inverso de la temperatura de la celda 1..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 23. Gráfico de $\ln v$ en función del inverso de la temperatura de la celda 2..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 24. Gráfico de $\ln v$ en función del inverso de la temperatura de la celda 3.....51

Figura 25. Gráfico de $\ln v$ en función del inverso de la temperatura de la celda 4.....52

Figura 26. Correlación de incremento entalpico de entalpias de formación en fase gaseosa con valor reportado en literatura del FA.....54

Figura 27. Correlación de incremento entalpico de entalpias de formación en fase gaseosa con valor experimentalmente para el FA.55

Figura 28. Reacción de interconversión del ácido ftálico a anhídrido ftálico.56

Índice de Tablas

Capítulo 1: Antecedentes

Capítulo 2: Metodología

Capítulo 3: Resultados y Discusiones

Tabla 1. Propiedades obtenidas por DSC del anhídrido FA. **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 2. Resultados de los experimentos de combustión del FA ($p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K).45

Tabla 3. Entalpía de formación en fase cristalina, entalpía de combustión y energía de combustión del FA. Obtenidas experimentalmente.....46

Tabla 4. Experimentos de Efusión de Knudsen para el FA en celda 1.49

Tabla 5. Experimentos de Efusión de Knudsen para el FA en celda 2.49

Tabla 6. Experimentos de Efusión de Knudsen para el FA en celda 3.50

Tabla 7. Experimentos de Efusión de Knudsen para el FA en celda 4.**¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 8. Entalpía de sublimación del FA.....52

Tabla 9. Entalpía de formación en fase gaseosa del FA. **¡Error! Marcador no definido.**

Tabla 10. Relación entre $\Delta_r G^\circ$ y K y la predicción por la ecuación 29.57

Tabla 11. Constante de equilibrio y conversión en función de la temperatura para la reacción: $\text{FA ac (g)} \leftrightarrow \text{FA(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ 58

Introducción

Introducción.

Los principios de la termodinámica tienen una importancia fundamental para todas las ramas de la ciencia y la ingeniería. Esta es una herramienta analítica, teórica y práctica que interpreta procesos naturales desde el punto de vista de las relaciones entre la materia y energía (Trino, Bernardo, & Marisela, 2005).

Para ello, la termodinámica se fundamenta en cuatro leyes universales denominadas la ley cero, primera ley, segunda ley y la tercera ley. Cronológicamente sólo la tercera está correctamente numerada (Smith & Ness, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 1995). La segunda ley fue formulada en 1824 y la primera ley unos veinte años después. La tercera y la ley cero se enunciaron a comienzos del siglo XX. Estas leyes conducen, mediante la deducción matemática, a un sistema de ecuaciones que encuentran su aplicación en todas las ramas de la ciencia y de la ingeniería (Herbert, 2000).

La termodinámica se basa en la primera ley para estudiar y evaluar el intercambio de energía en sus diversas formas, su interacción con los equipos, las propiedades de la materia y el uso racional de la energía. Dado que no se puede concebir industria sin uso de energía, esta ciencia tiene una gran importancia práctica y se aplica en todas las ramas de la Ingeniería (Jorge, 2006).

La termoquímica es la rama de la termodinámica que evalúa la transferencia de energía en forma de calor, estando presente en todas las operaciones más comunes de la industria química (Smith & Ness, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 2007) dentro del estudio del calor producido o requerido por las reacciones químicas se ha definido a la termoquímica como la parte de la química que se encarga del estudio y del intercambio energético de un sistema con el exterior, estos intercambios de energía son reflejados en la diferencia de los reactivos y productos. El uso de calor inmediatamente sugiere una estrecha

asociación entre la termoquímica y la calorimetría experimental para la investigación y la determinación de las propiedades termoquímicas involucradas en las reacciones químicas (Blanksby & Ellison, 2003).

Para evaluar la termoquímica hace uso de las propiedades termoquímicas, como son capacidades caloríficas, entalpías de formación estándar, temperaturas y entalpías de transiciones de fase, son la base para estudiar las energías de las reacciones químicas, por tanto, el papel de los cambios energéticos en un proceso fisicoquímico. Debido a que estas propiedades están determinadas por la estructura de los compuestos, las fuerzas intermoleculares, conformaciones moleculares, energías de enlace, entre otras, pueden ser determinadas o estudiadas a través de métodos experimentales.

Puesto que una gran parte de los ingenieros químicos hoy en día se han involucrado en algún aspecto de la ciencia o de la tecnología, el ingeniero en materiales hace frente de manera particular a una amplia variedad de problemas; por ejemplo, el cálculo de los requerimientos de calor y de trabajo para los procesos físicos y químicos, así como la determinación de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas para la transferencia de especies químicas entre las fases y la caracterización termoquímica de los materiales presentes en una reacción química.

En este trabajo el compuesto en estudio fue el anhídrido ftálico. La importancia de los anhídridos en el área de polímeros es bastante conocida (Seymour & Carraher, 2002). Particularmente los anhídridos cíclicos derivados del ácido ftálico, son de considerable importancia en el área de materiales, ya que son precursores para diversos plásticos, materiales aglutinantes, explosivos, películas y cubiertas.

Objetivos

Objetivo general.

Determinar las entalpías de formación en fase cristalina y en fase gaseosa del anhídrido ftálico.

Objetivos particulares.

- Determinar experimentalmente la pureza molar (X_{cpd}) y la temperatura de fusión (T_{fus}) del anhídrido ftálico a través de calorimetría diferencial de barrido.
- Obtener valores experimentales de energía molar de combustión ($\Delta_c U^\circ_m$) a través de calorimetría de combustión.
- Calcular la entalpía molar de combustión ($\Delta_c H^\circ_m$) y entalpía de formación ($\Delta_f H^\circ_m$) en fase cristalina a 298.15 K, a partir de los valores experimentales de energía molar de combustión.
- Calcular la entalpía molar de formación ($\Delta_f H^\circ_m$) en fase gaseosa y a 298.15 K a partir de los valores de la entalpía de sublimación ($\Delta_{\text{sub}} H_m$) obtenida a través de la técnica de efusión de Knudsen.

Capítulo 1: Antecedentes

1.1 Anhídrido ftálico

En 1836 Auguste Laurent descubrió el anhídrido ftálico, FA (Figura 1). Actualmente se obtiene por oxidación catalítica del *orto*-xileno y naftaleno, pero se puede preparar también a partir de ácido ftálico. El FA fue el primer anhídrido de un ácido dicarboxílico en ser usado comercialmente y su importancia es comparable con la del ácido acético. También es un intermedio versátil en química orgánica, en parte porque es bifuncional y barato.

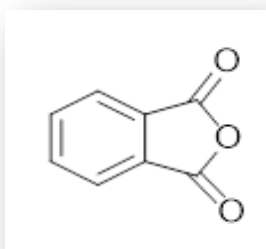


Figura 1. Estructura del anhídrido ftálico.

El primer proceso comercial de manufactura se basó en la oxidación de naftaleno en fase líquida, a éste le sigue el proceso en fase gaseosa. Hasta 1960, el FA se estuvo produciendo exclusivamente del naftaleno (P & W, 1954), pero debido a la alta demanda se empezaron a explorar diversas alternativas como materia prima, Figura 2.

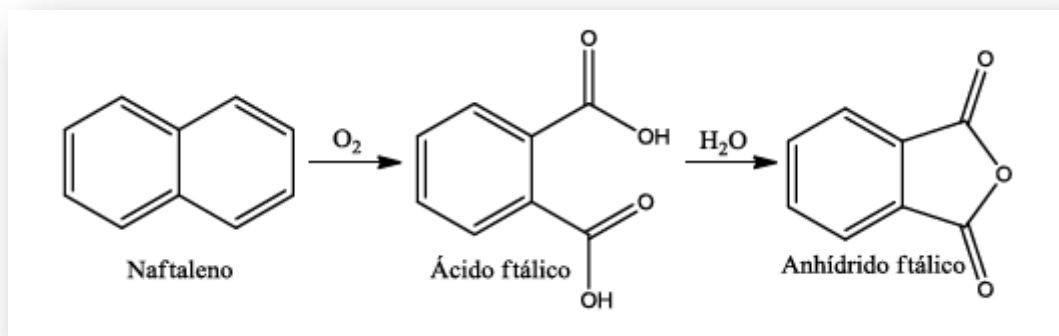


Figura 2. Oxidación de naftaleno.

Se estimuló la producción de materias primas alternas cuando incremento la demanda del FA y el orto-xileno disponible en grandes cantidades en refinerías de petróleo es el compuesto de mayor uso para la obtención de anhídrido ftálico actualmente, ha sido la más utilizada desde 1963 (B, N, J, & J, 2000), Figura 3. Todas estas reacciones de obtención han sido efectuadas utilizando diversos catalizadores.

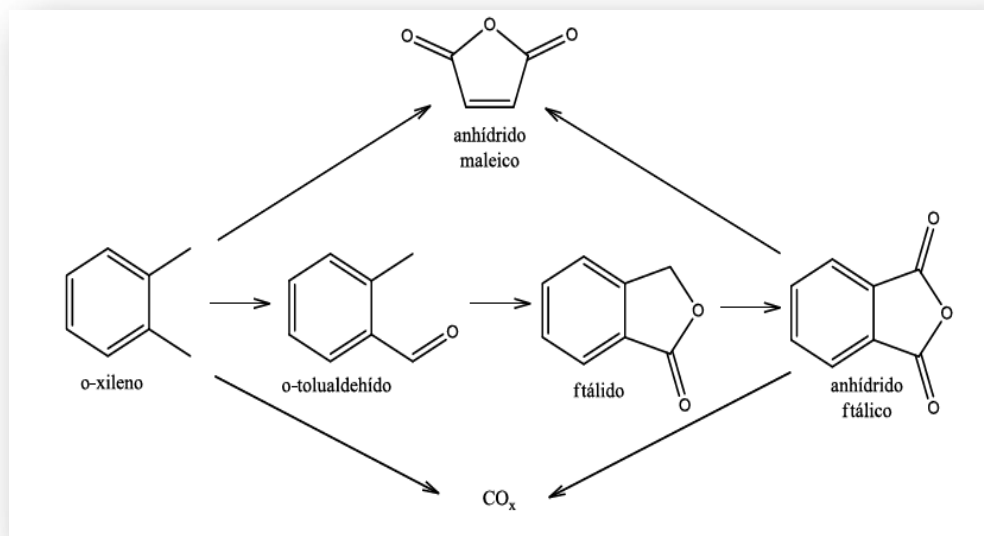


Figura 3. Obtención de anhídrido ftálico a partir de o-xileno

El FA, también conocido como ftaladiona, es un compuesto orgánico que se presenta en estado físico como cristales incoloros a temperatura de 25°C. El FA es una materia prima importante en la producción de:

- Ftalatos plastificantes.
- Resinas de distintos tipos como alquílicas y otras.
- Poliésteres.
- Colorantes y pinturas.
- Plastificantes.
- Estabilizantes.

Aproximadamente se concentra el 90% del consumo en tres usos principales:

- Como plastificantes para las resinas de cloruro de polivinilo.

- Poliésteres, donde encuentran los usos mayores para fabricar las partes de fibra de vidrio reforzadas.
- Las resinas de ftalato de alquil-glicerol son una base ampliamente usada para las pinturas.

Además de ser un compuesto muy utilizado en la industria, los últimos datos de sus propiedades termoquímicas del FA fueron reportados en el año de 1946 y en el año de 1950 (A & M, 1950), (S, R, & V, 1950). Con los resultados obtenidos en este trabajo se quiere actualizar los datos calorimétricos del FA.

En trabajos recientes en los cuales se han realizado comparaciones de la ftalimida (FI) con el anhídrido ftálico (FA), y de tres familias de compuestos donde la estructura química base lo conforman estas sustancias. Se encontró una discrepancia en la correlación de sus incrementos entálpicos en fase gaseosa. Se observó que mientras el valor promedio del incremento entálpico de las tres familias de compuestos resultó de $-183.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (K, 2015), al comparar el incremento entálpico del FA con la FI fue de $-153.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Figura 4. Esto representa una diferencia de $29.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en comparación con el de las tres familias.

Considerando que los incrementos entálpicos de las entalpías de formación en fase gaseosa de diferentes compuestos que presentan la misma estructura química base deben ser similares. Se han realizado correlaciones en los incrementos entálpicos para compuestos orgánicos con la estructura química base similar, las diferencias calculadas para dicha correlación de los procesos hipotéticos se observan energéticamente casi idénticos (Agostin, Matos, & Miranda, 2007), Figura 5.

Por lo que la diferencia encontrada en los trabajos antes mencionados provocó inquietud en determinar los valores de algunas propiedades termoquímicas del FA y poder compararlas con las reportadas en la literatura.

Resultados Preliminares de la Termoquímica del Anhídrido Ftálico

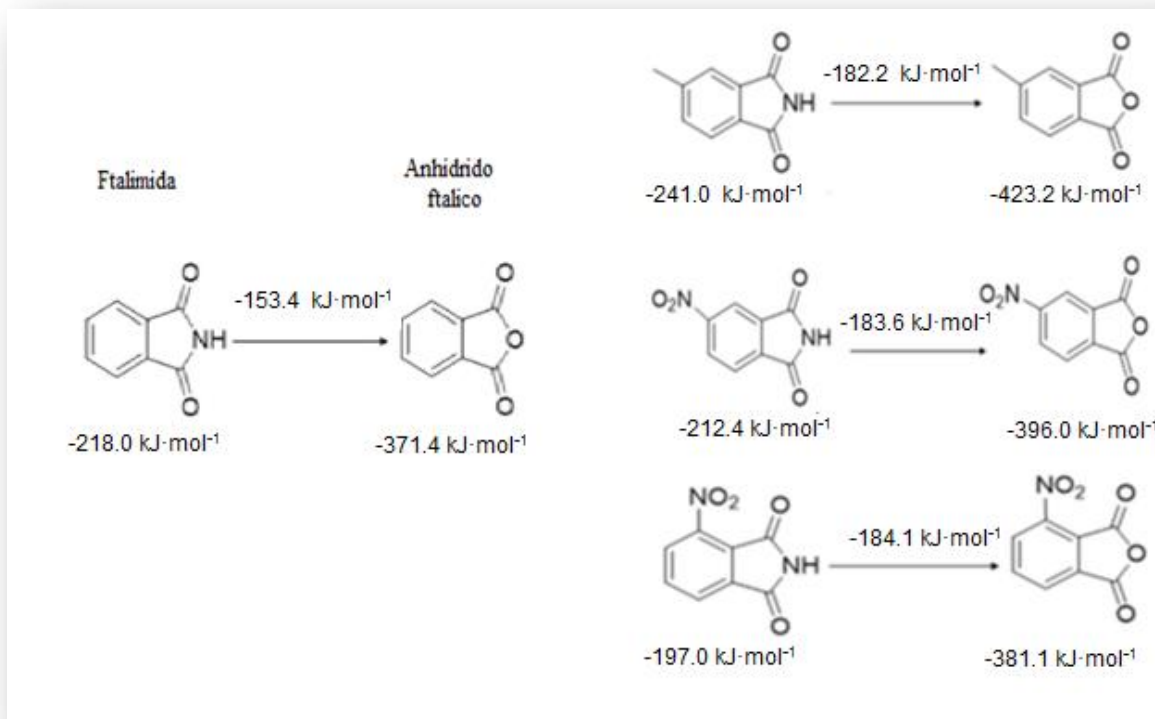


Figura 4. Incrementos entálpicos en fase gaseosa del FA con ftalimida y algunos derivados (K, 2015).

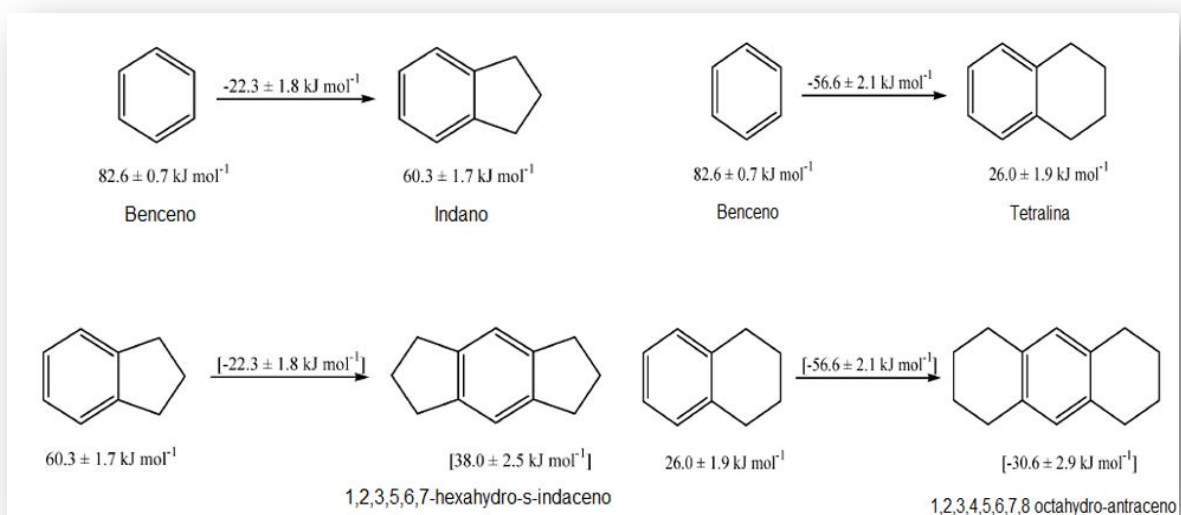


Figura 5. Correlación del incremento entálpico para compuestos con benceno.

1.2 Técnicas Calorimétricas.

El primer calorímetro para medir el calor fue desarrollado en 1783 por Lavoisier y Laplace, midieron el cambio del calor de un cuerpo caliente, para fundir una cantidad de hielo (Hohne, 1984).

La construcción de calorímetros ayuda a entender la ciencia de la energía y sus transformaciones (calor o trabajo) con un experimento simple, además, los calorímetros se diseñan para determinar propiedades termodinámicas específicas. Cualquier proceso que se traduce en calor que se genera e intercambia con el medio ambiente es un candidato para un estudio calorimétrico. Por lo tanto, no es sorprendente descubrir que la calorimetría tiene un muy amplio rango de aplicabilidad en cualquier proceso de control sobre la fabricación de un material (Gonzalez, Cortes, & Sanchez, 2010).

1.2.1 Calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una sustancia de referencia en función de la temperatura de la muestra, cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. La diferencia básica entre la calorimetría diferencial de barrido y el análisis térmico diferencial, estriba en que el primero es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energías, por el contrario, el análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un ciclo de temperatura controlado (D H. L., 2004). Los programas de temperatura para los dos métodos son similares. La calorimetría diferencial de barrido ha sido hasta ahora el método más ampliamente utilizado de todos los métodos térmicos de análisis.

Para el DTA, normalmente, el ciclo de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia (N & Dunn, 1996), de tal manera que la

temperatura de la muestra aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura T , entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial (H B. M., 1999). Unos pocos miligramos de muestra y de sustancia de referencia inerte se introducen en pequeños crisoles, que pueden ser de platino, aluminio, u otro material. Estos crisoles se colocan encima de unos termopares, uno para la muestra y otro para la referencia, como se observa en la Figura 6, y todo este conjunto se sitúa en el interior de un horno calentado eléctricamente.

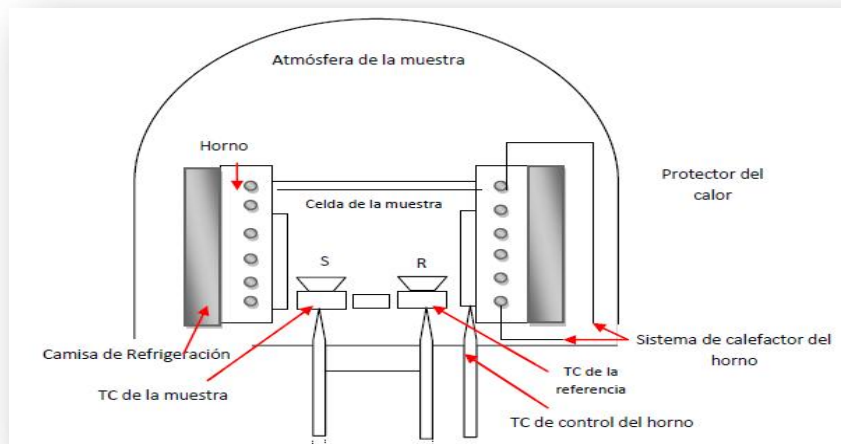


Figura 6. Esquema de un instrumento típico para el análisis térmico diferencial.

Generalmente las cámaras de la muestra y de la referencia en un aparato para análisis térmico diferencial están diseñadas para permitir la circulación de un gas inerte, tal como nitrógeno, o un gas reactivo, tal como oxígeno o aire. Algunos sistemas también tienen la capacidad de operar a altas y bajas presiones (A S. D., 2001).

Para obtener los datos en calorimetría diferencial de barrido existen dos tipos de métodos:

- DSC de potencia compensada
- DSC de flujo de calor

- En el DSC de potencia compensada, la muestra y el material de referencia se calientan por calentadores separados, aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente, Figura 7.

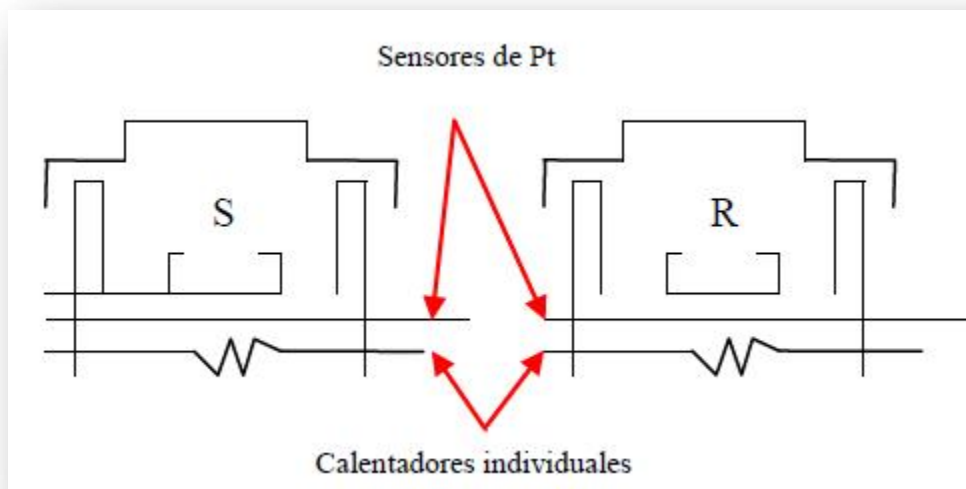


Figura 7. Esquema de un soporte de muestra y de los hornos de un DSC.

El instrumento tiene dos hornos independientes, uno para el calentamiento de la muestra y otro para el calentamiento de la sustancia de referencia, una característica que permite elevadas velocidades de calentamiento y de enfriamiento equilibrado. Los hornos están empotrados en un amplio sumidero de calor de temperatura controlada. Sobre los hornos se encuentran los soportes de la muestra y la de referencia, los cuales, tienen insertados termómetros de resistencia de platino para controlar continuamente la temperatura de los materiales.

- En el DSC de flujo de calor, el calor fluye tanto hacia la muestra como hacia el material de referencia a través de un disco termoeléctrico de constantan (aleación de $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$) calentado eléctricamente. Los pequeños crisoles de aluminio para colocar la muestra y la sustancia de referencia se colocan sobre plataformas elevadas formadas en el disco termoeléctrico. El calor se

transfiere a través de los discos hacia la muestra y la sustancia de referencia a través de los dos platillos. La diferencia entre el flujo de calor hacia la muestra y la sustancia de referencia se controla mediante unos termopares de superficie (de cromel/constantan) formados por la unión entre la plataforma y los discos de cromel (aleación de $Ni_{90}Cr_{10}$) sujetos a la parte inferior de la plataforma. (Haines, 1998).

En la DSC de flujo de calor, se mide la diferencia en cantidad de calor que fluye hacia la muestra y hacia la sustancia de referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente. A pesar de que los dos métodos proporcionan la misma información, la instrumentación de los dos es esencialmente diferente, Figura 8.

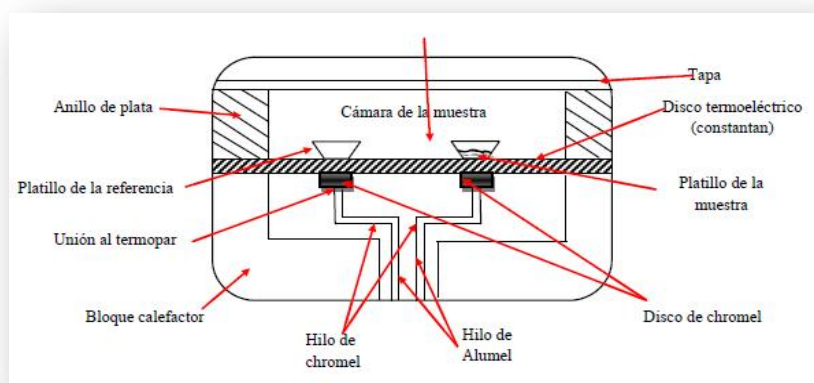


Figura 8. Esquema una celda de DSC de flujo de calor.

El DSC mide directamente la cantidad de calor transferido a la muestra o a la referencia en la unidad de tiempo dq/dt , la cual depende de la velocidad de calentamiento y, en consecuencia, de la temperatura instantánea de la muestra. Lo cual se expresa por la ecuación (1).

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dT_s} \frac{dT_s}{dt} \quad (1)$$

Donde:

$\frac{dT_s}{dt}$: es la velocidad de barrido.

$\frac{dq}{dT_s}$: representa la capacidad calorífica o la energía asociada al cambio físicoquímico en la muestra.

1.2.2 Calorimetría de combustión

Es considerada como el método experimental más adecuado para la determinación de $\Delta_f H^\circ$ de compuestos orgánicos. Basada en la combustión, en atmósfera de O_2 de un compuesto que como consecuencia sufre la total ruptura de su esqueleto carbonado, desprendiéndose la energía contenida en los enlaces de la molécula. La reacción de combustión libera energía que a su vez produce incrementos de temperatura en el calorímetro, que se registran en función del tiempo que dura el experimento.

Un calorímetro es un dispositivo utilizado para medir el calor de reacción y determinar la entalpía de combustión de un compuesto. Este puede ser operado bajo una presión constante (atmósfera), o el volumen constante. Sea cual sea el tipo de usar, primero tenemos que conocer su capacidad calorífica. La capacidad calorífica, es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de todo el calorímetro por 1 K, y se determina experimentalmente por lo general antes o después de las mediciones reales de calor de reacción (Calorimetry, s.f.).

1.2.3 Calorímetro de bomba.

La bomba calorimétrica consiste en un recipiente que minimiza el intercambio de calor entre el sistema y su entorno que opera según el método de las mezclas. El vaso que contiene la muestra por analizar es capaz de soportar las elevadas presiones que pueden llegar a producirse en las combustiones. Se llena a una

presión aproximada de 25 a 30 atm con oxígeno para asegurar una combustión rápida y completa. El calor liberado por la combustión aumenta la temperatura del calorímetro, en una forma directamente proporcional a su capacidad calórica, esto se determina realizando la calibración con ácido benzoico. Así cuantificando el aumento en la temperatura y la capacidad calórica del calorímetro se determina el calor liberado por la reacción.

Un calorímetro es un recipiente con dos cámaras, Figura 9. La primera cámara o bomba (A) contiene la reacción que se quiere medir. La segunda cámara o balde calorimétrico (B) contiene un volumen medido de agua. Estas dos cámaras están separadas por una pared de metal (E) que conduce el calor de la reacción con el agua sin dejar que se mezclen. Ambos están aislados por lo que el calor se queda dentro del calorímetro tanto como sea posible. Un termómetro o termistor (C) mide la temperatura del agua. El termómetro es sellado alrededor del calorímetro para evitar que el calor y el agua se escapen. Además, tiene un agitador motorizado que mantiene homogénea la temperatura del agua, y los cables (F) que conectan la bomba con la unidad de ignición para generar la reacción de combustión dentro de la bomba (Company, s.f.).

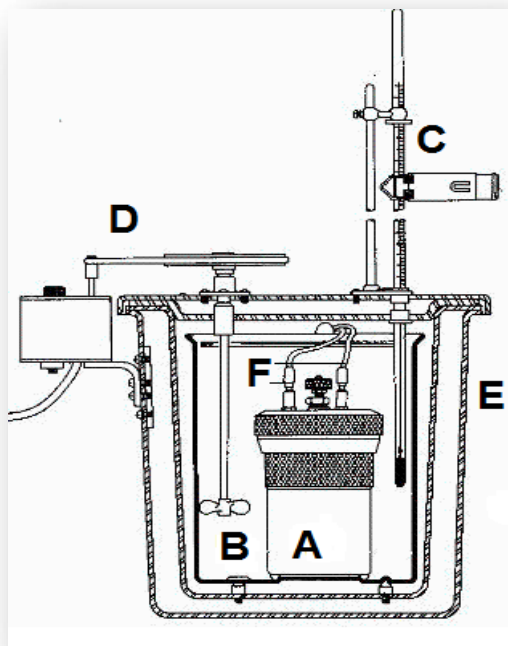


Figura 9. Esquema de un Calorímetro.

Existen dos tipos de calorímetros de bomba que son:

- Calorímetro adiabático
- Calorímetro isoperibólico

De los cuales pueden ser estáticos o no estáticos.

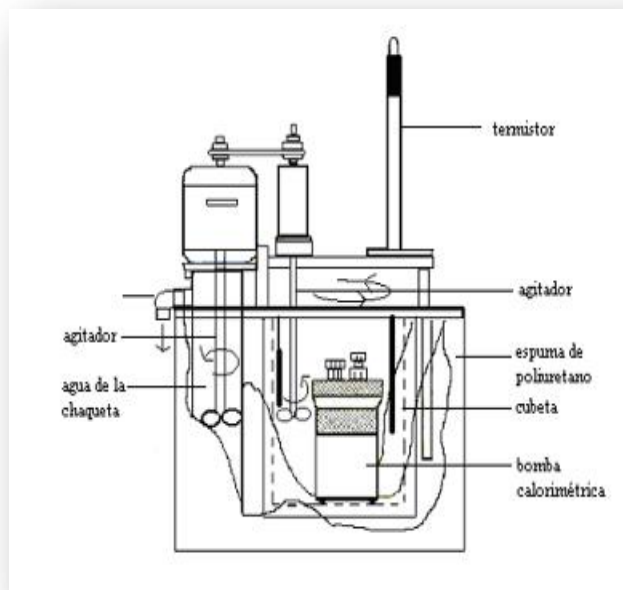


Figura 10. Esquema representativo de un calorímetro isoperibólico de bomba estática.

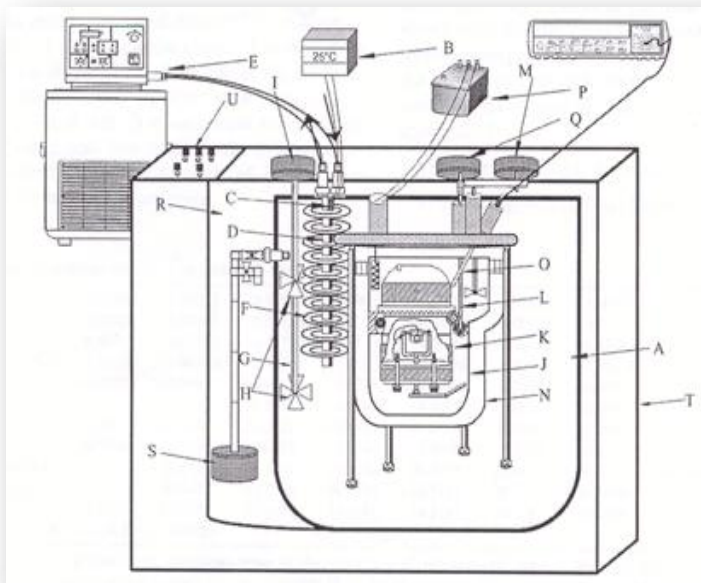


Figura 11. Esquema representativo de un calorímetro isoperibólico de bomba rotatoria.

- CALORÍMETRO ADIABÁTICO

Los calorímetros adiabáticos, se construyen de tal forma que no permiten intercambio de calor entre la celda y los alrededores, por lo tanto, se emplean materiales aislantes para mantener aislado el sistema y relacionar el calor generado con la diferencia de temperatura que produce. Existen tres formas para alcanzar este objetivo:

- Cuando la generación de calor es tan rápida, ninguna cantidad apreciable de calor puede entrar o salir de la celda durante el período en que se lleva a cabo la medida.
- En el caso de separar la celda de los alrededores con una resistencia térmica RT infinitamente grande, de tal forma que el sistema de medida esté lo más aislado posible.

- Por medio de controles externos que hacen que la temperatura de los alrededores sea siempre lo más semejante posible a la de la celda. Durante la experiencia calorimétrica cualquier transferencia de calor generada o consumida en la celda lleva a un cambio en la temperatura. En los calorímetros adiabáticos se presenta un control estricto en la temperatura de los alrededores, lo que hace necesario el uso de adecuados controles electrónicos que mantengan constante el gradiente de temperatura entre la celda y los alrededores de tal forma que el intercambio de calor entre estos sea lo más pequeña posible, en teoría nula.

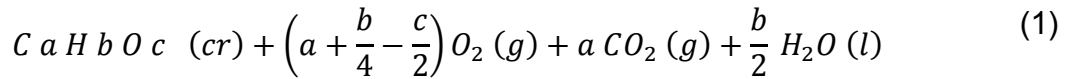
- CALORÍMETRO ISOPERIBÓLICO

Un calorímetro isoperibólico mantiene constante la temperatura de los alrededores mediante el uso de un termostato, mientras que la temperatura del sistema de medida puede variar con el tiempo. Existe una resistencia térmica R_T , de magnitud definida entre los alrededores y la celda donde se realiza la medida, de tal forma que el intercambio de calor depende de la diferencia de temperatura entre estos (A_T es igual a la temperatura de los alrededores y C_T igual a la temperatura de la celda y sistema de medida); como A_T es constante entonces el flujo de calor es una función de T_C . Si la generación de calor dentro de la celda se termina, la temperatura T_C se aproxima a la temperatura de los alrededores T_A .

1.2.4 Energía de combustión estándar.

La energía estándar de combustión se define como la cantidad de energía necesaria para oxidar completamente una mol de muestra con la cantidad estequiométrica de oxígeno en condiciones estándar, usualmente a $T = 298.15 \text{ K}$.

La ecuación general de la reacción es:



La cual es una reacción idealizada, a la presión de 101.325 KPa, y a una temperatura constante que generalmente es 298.15 K. Sin embargo, la energía asociada al proceso de combustión de una sustancia en una bomba calorimétrica difiere de la estándar, debido a que la combustión de la muestra en estudio se lleva a cabo a diferentes presiones por lo general se realiza a 3.04 MPa y en condiciones no isotérmicas. Para la determinación de los valores en condiciones estándar se realizan ajustes. Como la energía de combustión es una función de estado, las energías estándar se pueden calcular con base en rutas teóricas trazadas a partir de los resultados obtenidos experimentalmente, Figura 12.

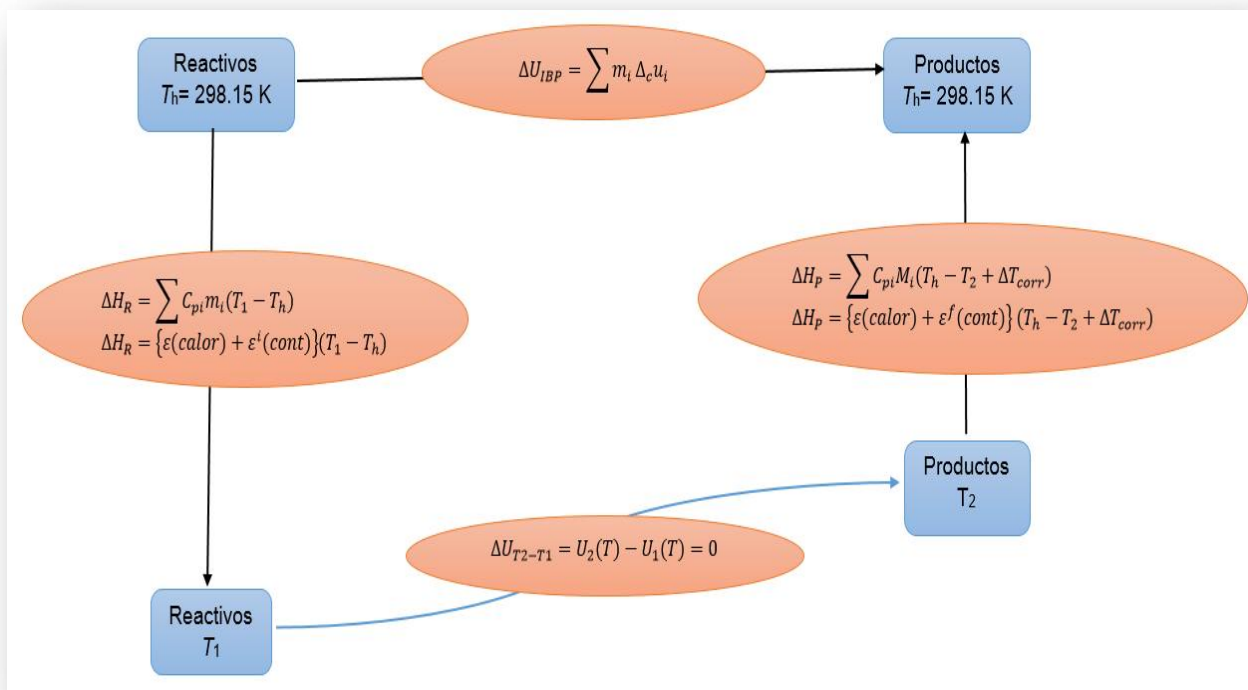


Figura 12. Diagrama general del ajuste de los valores a condiciones estándar.

El procedimiento descrito consiste en determinar la energía del proceso de combustión en condiciones isotérmicas y después en condiciones estándar:

Se supone que el proceso es adiabático, es decir, que todos los cambios energéticos se llevan a cabo al interior de la bomba y no hay transferencia de energía hacia ni desde los alrededores, entonces, el cambio en la energía interna ΔU del proceso es cero. Cabe aclarar que la no adiabaticidad del proceso se corrige en la variación de la temperatura, ΔT_{corr} . Que esta corresponde a la variación de la temperatura por la no adiabaticidad del experimento.

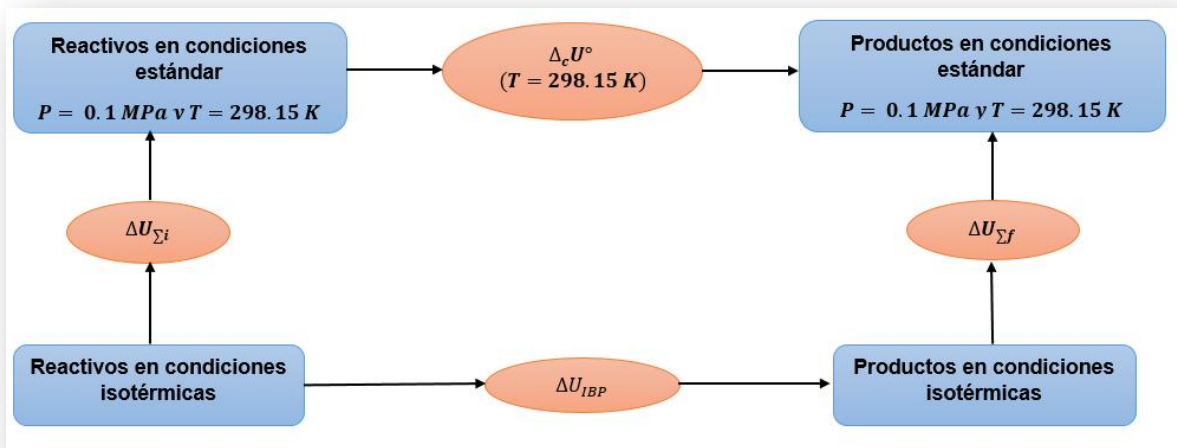


Figura 13. Diagrama para la determinación de $\Delta_c U^\circ$.

1.2.5 Tipos de combustión.

Para que la combustión se represente en un sistema, es necesario contar con la presencia de un combustible, oxígeno y calor, sin embargo, la variación de alguno de estos tres factores conlleva a distintos tipos de combustión.

- Combustión estequiométrica o teórica.

Este tipo de combustión ocurre de modo que la estequiometría de la reacción se cumple tal y como lo predice la teoría; es decir, se produce cuando se utiliza la cantidad justa de oxígeno para que todos los reactivos se transformen en productos, no existe presencia de sustancias combustibles en los productos o humos de la reacción.

- Combustión incompleta o imperfecta.

Se produce cuando no se cuenta con el oxígeno necesario para que se produzca la oxidación total del carbono, esto por defecto en el suministro de aire, ocasionado así que la reacción de oxidación no se da en su totalidad. Esto quiere decir que no todo el carbono se va a transformar en CO_2 y aparecerá como producto de combustión CO . Aparecen sustancias llamadas los “inquemados”, que son materia combustible que ha quedado sin quemar o parcialmente quemada. Pueden ser de dos clases, los sólidos, como el carbono (hollín) y los gaseosos, como CO , H_2 .

- Combustión completa.

La combustión completa ocurre cuando las sustancias combustibles reaccionan hasta el máximo grado posible de oxidación. Para que se produzcan una combustión completa, es necesario aportar un exceso de aire, es decir de oxígeno, esto sobre la cantidad estequiometría que dicta la reacción.

Lo que se determina realmente con la calorimetría de combustión de bomba es la energía de combustión y esta nos permite determinar la entalpía de combustión, a partir de $\Delta_c U^\circ$ se determinan las entalpías de combustión ($\Delta_c H^\circ$) y de formación ($\Delta_f H^\circ$) en condiciones estándar.

1.3. Técnica de efusión de Knudsen

La técnica efusión Knudsen se deriva de la teoría cinética molecular de los gases. La cual explica las características y propiedades de la materia en general, y

establece que el calor y el movimiento están relacionados, que las partículas de toda materia están en movimiento hasta cierto punto y que el calor es una forma de energía. Explica el comportamiento de los gases y plantea que:

- Los gases están formados por partículas (átomos o moléculas)
- Las partículas de estos gases, en condiciones ambientales, se encuentran entre ellas a grandes distancias, no existiendo fuerzas de atracción ni repulsión con otras moléculas.
- Las partículas están en constante movimiento, chocando entre ellas y contra las paredes del recipiente en que se encuentren. Los choques entre las moléculas son perfectamente elásticos, es decir, en cada choque se entrega la energía de una partícula a otra, y por ello pueden continuar en constante movimiento.
- Un aumento de la temperatura de un gas aumenta también la velocidad a la que se mueven las partículas.
- La presión que ejerce un gas se debe a los choques de las partículas sobre las paredes del recipiente en que se encuentra.

En esta teoría, la efusión molecular consiste precisamente en el flujo de gas o vapor de la sustancia desde un recipiente hasta el exterior, a través de un orificio de dimensiones conocidas, encontrándose todo el sistema bajo presión reducida (Knudsen, 1934).

Este método permite la determinación del número promedio de moléculas de vapor que salen de un recipiente a través de un orificio de efusión durante un período de tiempo dado, cuando el vapor está en equilibrio con su fase condensada. El cambio de la masa de la muestra de Δm durante un período de tiempo Δt es proporcional a

la presión de vapor a temperatura constante. Utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron y la ecuación de efusión de Knudsen, se puede obtener la ecuación.

$$\ln v = \ln B - \frac{\Delta_{sub}H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

Donde:

v : es $(\Delta m/\Delta t) \cdot T^{1/2}$ y $\ln B$ incluye la constante de integración y el término $(1/Aw_o)(2\pi R/M)^{1/2}$ donde A es el área del orificio de la efusión, R es la constante de los gases ideales, w_o el factor de Clausing (el cual depende de las dimensiones del orificio de efusión) y M es la masa molar. Esta ecuación permite la determinación de la entalpía de sublimación $\Delta_{sub}H$ en un determinado intervalo de temperaturas.

1.3.1 Entalpía de sublimación

La entalpía de sublimación, $\Delta_{sub}H_m$, se relaciona con la entalpía de formación de la fase gaseosa, $\Delta_f H_m^\circ(g)$ y la entalpía de formación en fase sólida $\Delta_f H_m^\circ(cr)$ a través de la ecuación 2, Figura 14.

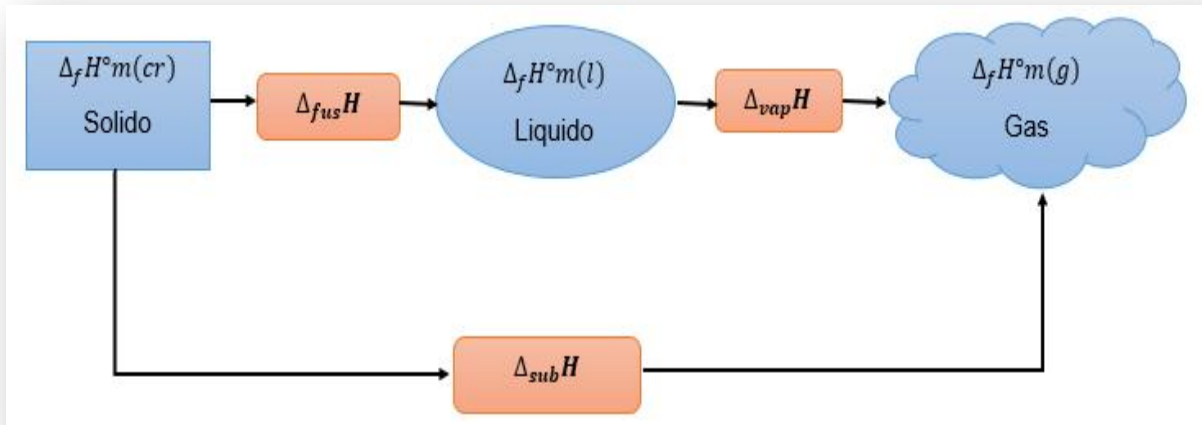


Figura 14. Diagrama de entalpías de fases.

$$\Delta_{sub}H_m = \Delta_f H_m^\circ(g) - \Delta_f H_m^\circ(cr) \quad (2)$$

Conociendo la entalpía estándar de formación en fase cristalina y la entalpía de sublimación de la sustancia, el cálculo de la entalpía de formación en fase gaseosa es directa.

Los métodos de medición experimental de la entalpía de sublimación, $\Delta_{\text{sub}}H_m$, se agrupan en directos e indirectos. En los primeros se determina directamente el calor de sublimación con un calorímetro suficientemente sensible. En los métodos indirectos, se determina la cantidad física vinculada al proceso de sublimación, y gracias a la ecuación de Clausius- Clapeyron, se le relaciona con la temperatura y al calor de sublimación.

1.4 Química teórica.

La Química Teórica permite predecir propiedades termodinámicas de diversos compuestos, la cuales son de gran ayuda para calcular la energía de cualquier reacción química. Además, estudia estructuras químicas, estados de transición, entre otras, combinando métodos matemáticos y leyes fundamentales de la Física. Algunos métodos sustentados en las leyes de la química cuántica y la mecánica estadística pueden ser utilizados para modelar no solo moléculas estables, sino también intermediarios. De esta manera es posible recabar información difícil de obtener experimentalmente acerca de moléculas y procesos. Dentro de la química computacional se pueden definir dos grandes áreas:

- **Mecánica Molecular:** utiliza un conjunto de ecuaciones que define como varía la energía potencial de la molécula con las posiciones de los átomos que la componen. Para ello se requiere emplear parámetros estructurales como constantes de fuerzas, longitudes de enlace, entre otros. Los efectos electrónicos se incluyen implícitamente a través de dichos parámetros. Este tipo de métodos son adecuados para estudiar fenómenos no reactivos, especialmente en sistemas grandes, ya que su costo computacional es menor que el de los métodos cuánticos.

- Métodos de estructura electrónica: utilizan como base las leyes de la Mecánica Cuántica. La energía y otras propiedades se determinan resolviendo la ecuación no relativista de Schrödinger con distintos métodos de aproximación para reducir al mínimo la energía total de la molécula. Estos se pueden clasificar en:
 - a) Métodos *ab-initio* (no empíricos). Se basa en primeros principios. Sin embargo, esto no significa que las soluciones obtenidas no tengan aproximaciones.
 - b) Métodos semiempíricos. Utilizan parámetros derivados de resultados experimentales para simplificar los cálculos. El más antiguo es el propuesto por Hückel. Actualmente, los métodos semiempíricos mas difundidos son los conocidos con las siglas MNDO, MINDO, AM1, etc.

1.4.1 Capacidad calorífica en fase gaseosa a partir de cálculos computacionales.

Para el cálculo de algunas propiedades termodinámicas, como la capacidad calorífica en fase gaseosa de un compuesto a partir de sus frecuencias vibracionales, se hace uso de la termodinámica estadística. Estas frecuencias vibracionales se pueden obtener utilizando métodos teóricos, que para el presente estudio fue el funcional de intercambio y correlación de Becke, Lee, Yang y Parr (B3LYP) (C, W, & G, 1988) y empleando la base 6-311G++**. A partir de la ecuación 3, deducida por termodinámica estadística (D & Simon, 2000), se realiza el cálculo de la variación de la capacidad calorífica a volumen constante en función de la temperatura para una molécula poliatómica, mediante el programa Gaussian 09. (Frisch, y otros, 2009).

$$C_v(g) = 3R + R \sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1\right]^2} \quad (3)$$

Si se considera que los compuestos en fase gaseosa tienen un comportamiento monoatómico ideal; es decir $C_p - C_v = R$, entonces la capacidad calorífica a presión constante se obtiene por su despeje.

La entalpía molar estándar de sublimación a 298.15 K fue calculada por la ley de Kirchoff, ecuación 4.

$$\Delta_{cr}^g H_m^\circ(T = 298.15K) = \Delta_{cr}^g H_m^\circ(T_m) - \int_{298.15}^{T_m} \Delta C_{p,m}^\circ dT \quad (4)$$

Donde:

$\Delta C_{p,m}^\circ$ es la diferencia de $\Delta C_{p,m}^\circ(g) - \Delta C_{p,m}^\circ(cr)$.

Las ecuaciones 5 y 6 de $\Delta C_{p,m}^\circ(g)$ de la temperatura para el FA se obtuvieron de frecuencias vibratorias calculadas, utilizando la teoría funcional de la densidad con B3LYP funcional y el 6-311G ++ conjunto base.

Para el FA

$$C_{p,m}^\circ(g) / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) = -6.18 \times 10^{-7} (T/K)^3 + 3.26 \times 10^{-4} (T/K)^2 + 3.79 \times 10^{-1} (T/K) + 8.42 \quad (r^2 = .999) \quad (5)$$

Para el FAac

$$C_{p,m}^\circ(g) / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) = -6.56 \times 10^{-7} (T/K)^3 + 3.31 \times 10^{-4} (T/K)^2 + 4.43 \times 10^{-1} (T/K) + 22.04 \quad (r^2 = .999) \quad (6)$$

1.5 Entalpía de formación en fase gaseosa

La entalpía de formación en fase gaseosa a $T = 298.15$ K, se obtiene con la combinación de la entalpía de formación en fase cristalina y la entalpía de sublimación (ecuación 2).

Para una reacción de formación en fase gaseosa, el valor de la $\Delta_f H_m^\circ(g)$ depende de la energía intrínseca de la molécula, esto es, su valor depende de la suma de la energía debida a los enlaces químicos, a las fuerzas intramoleculares, a la energía resultante de los efectos de resonancia, de los impedimentos estéricos, entre otras. De esta manera, si la entalpía de formación se estima a partir de los valores de las entalpías de enlace promedio, la diferencia entre el valor estimado y el valor experimental sería una medida aproximada de la contribución energética de los otros efectos o interacciones mencionadas, que contribuyen a la entalpía de formación.

Capítulo 2: Metodología

2.1 DSC.

2.1.1 Calibración del DSC

Con el fin de obtener valores exactos es necesario que el DSC este calibrado, lo que nos permitirá obtener mediciones precisas de los experimentos y así disminuir los errores.

La calibración del equipo consiste en determinar la constante de calibración K , la cual depende de la geometría, conductividad térmica del porta celdas, atmósfera del horno, temperatura y presión, para ello se utiliza un compuesto estándar primario que por lo regular son materiales de alta pureza con entalpías de fusión conocidas, generalmente se utilizan estaño o indio. La elección del material de referencia depende de la temperatura de fusión del compuesto a estudiar y debe cumplir con las siguientes características (W, D, & Waddington, 1956).

- Alta pureza (99.999 %).
- Entalpía y temperatura de fusión bien conocida.
- Estabilidad química durante la transición y que no reaccione con el crisol o con el nitrógeno.
- No higroscópico.

Para realizar la calibración se necesita determinar la constante de calibración (K) empleando la siguiente ecuación.

$$K = \frac{m\Delta_{fus}H}{A_c} \quad (7)$$

Donde:

$\Delta_{fus}H$: entalpía de fusión del material estándar ($J \cdot g^{-1}$)

A_c : es el área bajo la curva de fusión del material estándar (J)

m : es la masa del material estándar (g)

En este trabajo la calibración del DSC (Modelo 1 Mettler Toledo) Figura 15. fue realizada por el grupo de investigadores que se encuentra a cargo del equipo, utilizaron como estándar primario el metal indio cuya temperatura de fusión es de 429.7 K.



Figura 15. DSC utilizado, modelo 1 Mettler Toledo

2.1.2 Procedimiento para determinar la pureza, entalpía y temperatura de fusión.

Después de saber que el equipo estaba calibrado se realizaron los experimentos en el DSC y en los cuales se utilizó el siguiente procedimiento:

- Se pesaron 10 mg del FA.
- El compuesto se introduce en una celda (crisol) de aluminio.

- Se coloca la tapa de la celda y se ejerce presión alrededor de esta para que quede sellada.
- Se introduce la celda en el porta muestras del DSC, mientras que en la de referencia se colocó una celda vacía.
- Después se programó el equipo para realizar el calentamiento con un intervalo de temperatura iniciando en 25 °C y finalizando en 150°C, y con una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto.

Mientras se realizó el experimento se hizo pasar un flujo de nitrógeno de 70 cm³·min⁻¹, generando una atmósfera inerte durante el proceso de fusión.

Durante el experimento es censada la temperatura y el flujo de calor, y con esos datos el equipo nos genera el termograma correspondiente que describe el pico de fusión. En las gráficas obtenidas en los análisis térmicos diferenciales, se representa en el eje de ordenadas el flujo de energía en forma de calor y en el eje de las abscisas se representa la temperatura o el tiempo de ensayo.

Para la obtención de la pureza, entalpía y temperatura de fusión el equipo hace uso de las siguientes ecuaciones en las cuales también se toman en cuenta las posibles impurezas del compuesto.

$$(T_0 - T_m) = \frac{RT_0 T_m x_2}{\Delta_{\text{fus}} H} \quad (8)$$

Donde:

$\Delta_{\text{fus}} H$: Entalpía de fusión de la muestra.

R : Es la constante universal de los gases.

T_0 : Temperatura de fusión del componente puro.

T_m : Temperatura de fusión de la muestra.

x_2 : Fracción molar de la impureza.

Si la depresión en el punto de fusión es pequeña $T_o \approx T_m$ se da la ecuación 9.

$$(T_o - T_m) = \frac{RT_o^2 x_2}{\Delta_{fus} H} \quad (9)$$

La siguiente ecuación describe la fracción de muestra fundida en un determinado punto del pico de fusión en el termograma:

$$F = \frac{T_o - T_m}{T_o - T_s} \quad (10)$$

Donde se despeja T_s que es la temperatura de fusión instantánea de la muestra durante el barrido.

$$T_s = T_o - \frac{T_o - T_m}{F} \quad (11)$$

Para obtener la ecuación de Van't Hoff, que es la básica para determinar la pureza del compuesto por DSC, se debe sustituir la ecuación 9 en la ecuación 11 y nos da:

$$T_s = T_o - \frac{RT_o^2 x_2}{\Delta_{fus} H} \quad (12)$$

También la entalpía de fusión para cualquier sustancia se puede determinar por medio de la siguiente ecuación, siempre y cuando se tenga la contaste de calibración.

$$\Delta_{fus} H = \frac{K \cdot M \cdot A_c}{m} \quad (13)$$

Donde:

$\Delta_{fus} H$: Entalpía de fusión molar del compuesto en estudio.

M : Masa molar de la muestra.

A_c : Área del termograma de la curva de fusión de la sustancia analizada.

m : Masa de la muestra.

2.2 Calorimetría de combustión

2.2.1 Calibración y precisión del calorímetro de combustión

Antes de realizar los experimentos de combustión se necesita determinar el equivalente calorimétrico, $\varepsilon(\text{calor})$, de todo el sistema. Este valor es la cantidad de energía que requiere el calorímetro de bomba estática para incrementar su temperatura desde un punto inicial (T_{inicial}) hasta el punto final (T_{final}), en pocas palabras, $\varepsilon(\text{calor})$, es la capacidad del calorímetro en unidades J/K. Para realizar los experimentos de calibración se utilizó ácido benzoico NIST 39j, que es un estándar primario y su energía de combustión en condiciones estándar es de $-(26434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. La calibración del equipo fue realizada por el grupo de investigadores que se encuentra a cargo del equipo.

Para determinar el equivalente en energía se usó la ecuación 4.

$$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) = \Delta U_{\text{IBP}} - \varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) - \Delta U_{\text{ign}} \quad (14)$$

La incertidumbre del equivalente calorimétrico corresponde a la incertidumbre expandida, teniendo un nivel de confianza del 95 %, la incertidumbre de la energía de combustión del ácido benzoico y la incertidumbre de combustión del algodón (Evaluation of Mesurement Data Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 2015).

El equivalente calorimétrico, $\varepsilon(\text{calor})$, de $(10135.1 \pm 2.3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ se obtuvo con una calibración previa realizada con ácido benzoico en **condiciones certificadas**. El calorímetro empleado es un calorímetro de combustión isoperibólico con bomba estática, Figuras 16 y 17.

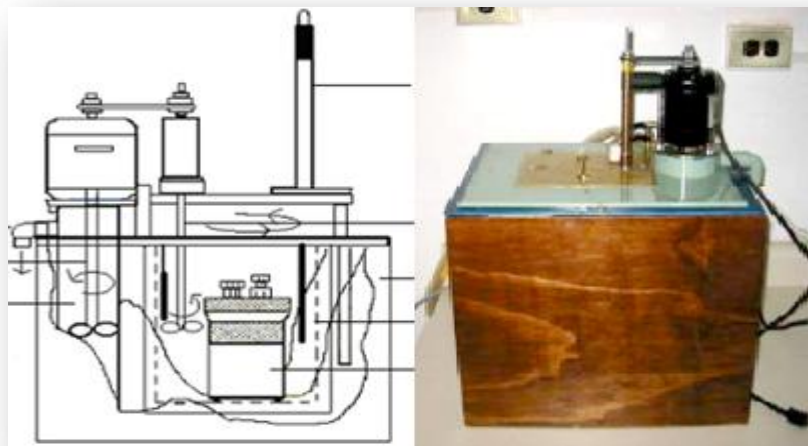


Figura 16. Calorímetro isoperibólico de bomba estática.



Figura 17. Bomba y cabezal utilizado en experimentos.

2.2.2 Determinación de la exactitud del calorímetro de combustión con estándar secundario.

Es necesario comprobar la exactitud de los valores de energía estándar de combustión del calorímetro, con un compuesto que sea un estándar secundario, y para esto se utilizó acetanilida, que es un compuesto estable químicamente de fácil combustión y baja volatilidad. Estos experimentos realizados para la determinación de la exactitud del calorímetro de combustión se realizaron siguiendo la misma metodología de los experimentos realizados para la calibración del calorímetro.

Para determinar la energía estándar de combustión del compuesto secundario (acetanilida) se debe relacionar con la ecuación 15 que expresa la reacción ideal del proceso de oxidación.

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta v(g)RT \quad (15)$$

Donde:

R : $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (constante de los gases ideales)

T : 298.15 K (temperatura de referencia)

$\Delta v(g)$: es la variación de los coeficientes estequiométricos de las sustancias gaseosas en la reacción de combustión ideal. Y se calcula por medio de la ecuación 16.

$$\Delta v = \sum_{i=1}^n n_i n(\text{gas}) - \sum_{j=1}^n n_j n(\text{gas}) \quad (16)$$

Donde:

v_i y v_j : son coeficientes estequiométricos de productos y reactivos, respectivamente.

El valor que se obtuvo de la energía estándar de combustión para la acetanilida fue de $-4227.2 \pm 2.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (A. G. C., 2015) y se comparó con un valor reportado anteriormente que es de $-4224.9 \pm 0.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (H. J. W., 1975). La exactitud fue de 99.95% (R & K, 2003).

2.2.3 Desarrollo de los experimentos de combustión del FA.

Para realizar los experimentos de calorimetría de combustión se utilizó el siguiente procedimiento, el cual se siguió en los 6 experimentos realizados.

Para comenzar todo el material y los componentes de la bomba de combustión, debieron ser lavados y secados previamente.

- Se cortan 4 cm de hilo de algodón y 4 cm de hilo de platino, el hilo de platino con el crisol se calentó durante 5 minutos con un mechero para eliminar posibles residuos orgánicos.
- Se usó una balanza (Sartorius ME 215S) para registrar los pesos de: hilo de algodón, hilo de platino, crisol, compuesto antes de ser comprimido con una pastilladora. Después de formar la pastilla con el compuesto se registró su peso (el peso del compuesto es aproximadamente a 1.15 g en todos los experimentos).
- Se continúa con el armado del cabezal, **Figura 14**, donde el hilo de platino se sujeta a los dos electrodos y el hilo de algodón se sujeta al hilo de platino y en su otro extremo se necesita hacer contacto con la pastilla que esta soportada por el crisol.
- Ya con el cabezal listo para introducirlo en la bomba, se agregó 1 mL de agua destilada dentro de la bomba; ya con el agua dentro de la bomba se puso el cabezal y se cerró la bomba.
- Se purga con oxígeno de alta pureza; la bomba durante 6 minutos con una presión de 5 atmósferas, para así poder sacar la mayor cantidad de aire posible que está dentro de la bomba.
- Después del purgado, se llena la bomba hasta una presión de 30 atmosferas.
- Se introduce la bomba dentro de un balde calorimétrico al cual se le agregaron 2000 mg de agua destilada (utilizando una balanza BP12000 S).
- El balde con la bomba adentro y el agua destilada se pone dentro de la chaqueta que se encuentra a una temperatura constante de 298.15 K.

- Se conectaron los cables del equipo de ignición a la bomba, por lo consiguiente, se coloca la tapa a la chaqueta para cerrar el sistema.
- En la tapa de la chaqueta está adaptado un agitador motorizado para mantener el agua del balde calorimétrico con la temperatura homogénea.
- También se coloca el termistor (5610 Hard Scientific) que está conectado a un multímetro digital (HP34420 A) para estar censando el cambio de temperatura, y registrar los valores cada 10 segundos en una computadora.
- Los valores de resistencias se convirtieron a valores de temperatura con la ecuación 17.

$$T = \frac{1}{A + B \ln R + C \ln R^2 + D \ln R^3} - 273.15 \quad (17)$$

Donde:

T : temperatura en °C

R : resistencia registrada por el termistor en Ohm

A : 1.1470783×10^{-3}

B : 2.0286776×10^{-4}

C : 3.922035×10^{-6}

D : 7.8191371×10^{-9}

- Se comienzan a censar los datos después de que se estabiliza por 20 minutos.
- Al llegar a la lectura 60 se hace la combustión por medio de un equipo de ignición (Parr 2901 de 115V), a través de los electrodos de la bomba hacia el

hilo de platino siguiendo por el hilo de algodón y por ultimo haciendo la combustión en la pastilla (compuesto).

- Se continúan las lecturas hasta tener un total de 180 incluyendo las primeras 60 lecturas.
- Antes de abrir la bomba se debe despresurizar la bomba, se lava con agua desionizada el cabezal y la bomba para retirar los residuos de la combustión.
- El agua del lavado se debe aforar a 50 cm³ y determinar la cantidad de ácido nítrico formado por la presencia de nitrógeno con alguna cantidad de aire que se encuentre en la bomba, esto se hace por medio de una titulación con NaOH estándar (la estandarización fue realizada con biftalato y ácido de potasio). El hidróxido de sodio utilizado es un producto comercial MERK que tiene un grado ISO. Para realizar la titulación se tomaron alícuotas de 5 ml y se utilizó fenolftaleína como indicador.

Por último, se realizó la corrección del incremento de temperatura de las reacciones de combustión mostradas en los termogramas, las correcciones de masa de cada experimento, y las correcciones de Washburn (Washburn, 1933), obteniendo así la energía de combustión estándar y la entalpia de formación en fase cristalina.

2.3 Técnica de Efusión de Knudsen.

Los experimentos de sublimación se realizaron después de saber que el equipo ya se encontraba calibrado. Para eso se debió utilizar un estándar primario para así conocer las condiciones en las que opera el equipo.

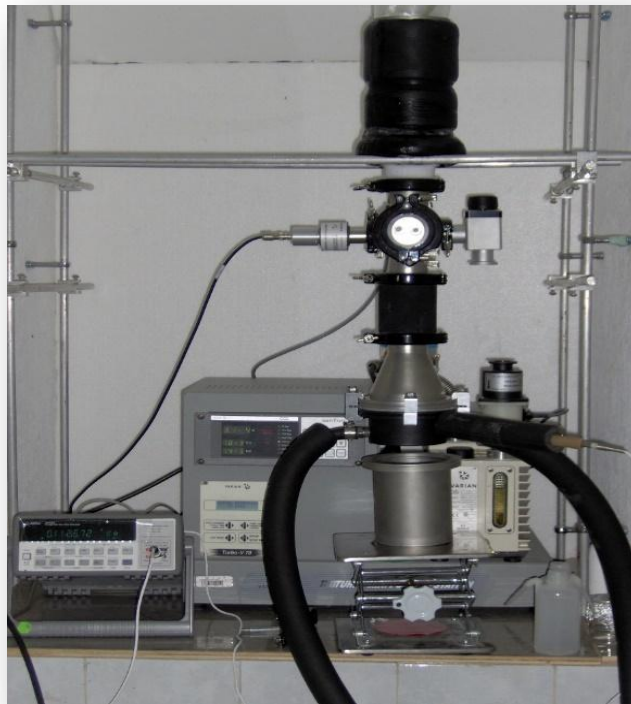


Figura 18. Equipo de sublimación utilizado para los experimentos

2.3.1 Desarrollo de los experimentos de sublimación con la técnica de efusión de Knudsen.

La metodología experimental que se siguió para la determinación de la entalpía de sublimación del FA se describe a continuación:

- Primero se limpió todo el interior del sistema que son la cámara de sublimado, contenedor de celdas y el dedo frío (recipiente en cual se coloca el nitrógeno líquido), esto se realizó con isopropanol y toallas de papel.
- Se revisa que el recirculador tenga el nivel de agua correcto para su adecuado funcionamiento.
- Se lavaron y se dejaron secar las cuatro celdas.
- Se colocó el compuesto en cuatro celdas:

celda #1 con 619.96 mg

celda #2 con 572.31mg

celda #3 con 561.55 mg

celda #4 con 419.31 mg

- Se colocaron las celdas dentro del contenedor de celdas, el cual se mantiene a temperatura constante con ayuda del recirculador.
- Se cierra la cámara de sublimación, tratando de que quede sellada para evitar filtraciones de aire del exterior hacia la cámara.
- Se programa el recirculador a la temperatura deseada (se realizaron 7 experimentos en los cuales la temperatura tuvo un intervalo de 2 K por cada experimento, comenzando a 324.15 K y finalizando a 333.15 K), para que el contenedor de las celdas alcanzara la temperatura programada se dejó estabilizar durante 30 minutos.
- Se llenó el dedo frio con nitrógeno líquido.
- Se enciende una bomba turbo molecular para alcanzar el vacío.
- Una vez alcanzado el vacío dentro de la cámara de sublimación, comienza el registro de datos mostrados por el equipo (durante el tiempo que dure el experimento, en este caso se realizó durante una hora).
- Después de que transcurrió el tiempo del experimento se apagó el equipo de sublimación y el recirculador.
- Se debe purgar la cámara de sublimación para evitar que el compuesto sublimado se desprenda del dedo frio y caiga en las celdas.

Resultados Preliminares de la
Termoquímica del Anhídrido Ftálico

- Se retiraron las celdas del contenedor y se colocan en vaso de precipitados de 20 ml.
- Después de sacar las celdas del sistema de sublimación se colocan en un desecador en el cual se mantuvieron durante 30 minutos, para después ser pesadas y registrar la pérdida de masa debida a la sublimación.

Se realizarán tablas para cuantificar la pérdida de masa provocada por la sublimación. Por cada experimento tendremos diferentes tablas, una por cada celda, con estos datos podremos determinar el valor de la entalpía de sublimación.

Capítulo 3: Resultados y Discusiones

3.1 Resultados de análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido.

Se usó la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido para determinar la pureza del FA, con las siguientes condiciones experimentales; se usó nitrógeno con un flujo de $70 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, el calentamiento se programó con una velocidad de $10^\circ \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$ en un intervalo de temperatura de 25° C a 150° C , debido a que el punto de fusión del FA corresponde a 131° C . En la figura 19 se puede observar el termograma obtenido, con el cual se determinó la pureza molar y el punto de fusión. Y en la tabla 1 se observan los valores obtenidos.

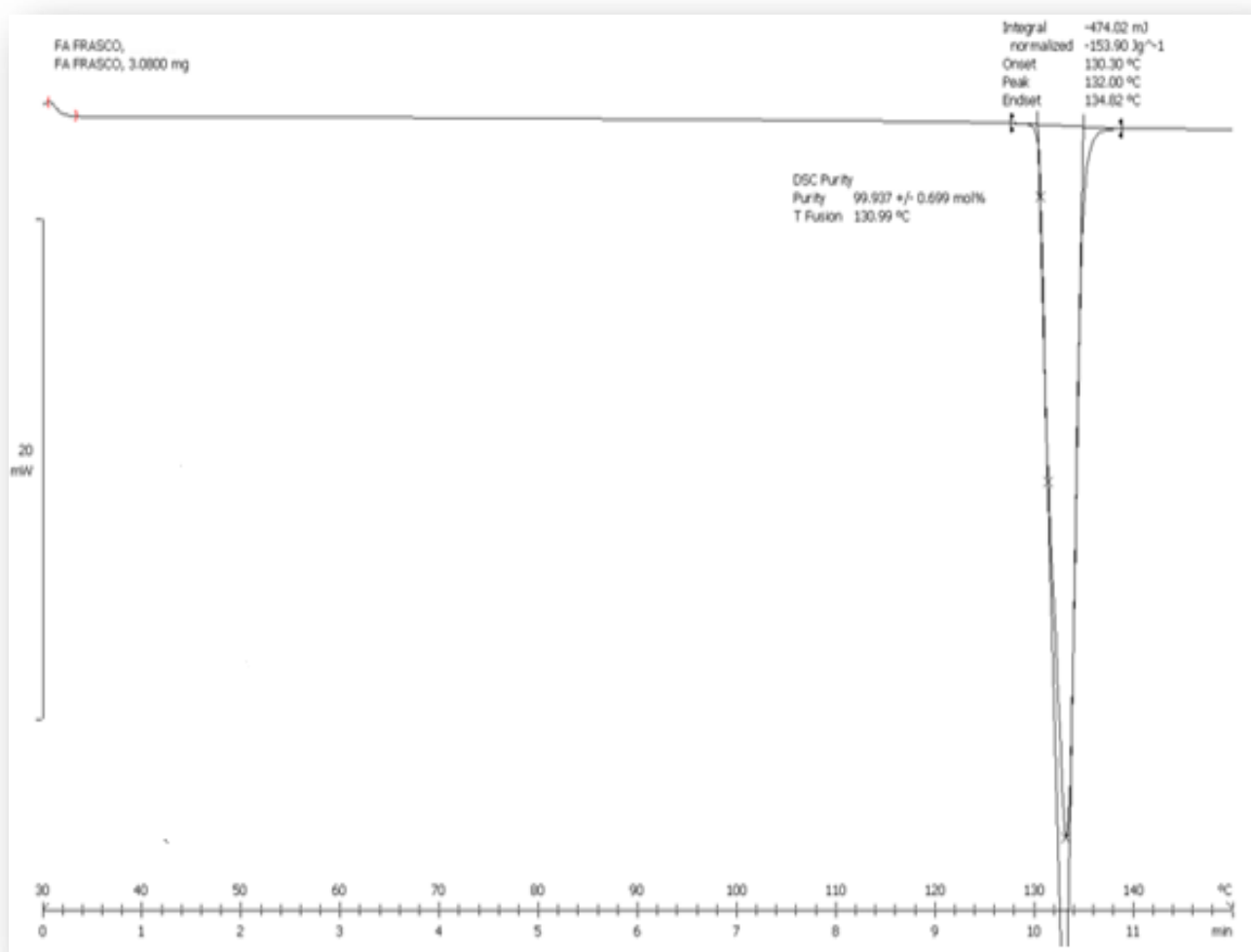


Figura 19. Termograma obtenido del experimento del FA.

Tabla 1. Propiedades obtenidas por DSC del anhídrido FA.

	$10^2 X$	T_{fus} (K)
FA	99.937±0.069	130.99±0.23

De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 1, podemos observar que la temperatura de fusión es similar a la reportada en NIST (A & M, 1950). Como la pureza del compuesto fue superior al 99.9% no se tuvo que hacer ningún trabajo previo de purificación, lo que permitió continuar con el trabajo de investigación.

3.2 Calorimetría de Combustión

Para esta técnica experimental se realizaron ocho experimentos los cuales se llevaron a cabo en las condiciones experimentales mencionadas en la sección 2.2.1. Y estos experimentos se muestran en la Tabla 3.

La entalpía estándar de combustión se determinó con la energía de combustión del FA, relacionando la entalpía de combustión con la energía interna de combustión, con la ecuación (16) del capítulo 2. El resultado de la entalpía estándar de combustión a 298.15 K del FA fue de $-3238.2 \pm 5.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La entalpía molar estándar de formación del compuesto en estudio, a una temperatura de 298.15 K, se obtiene con base en la entalpía molar estándar de combustión, utilizando la ley de Hess en reacciones de combustión ideales, ecuación 19.

Tabla 2. Resultados de los experimentos de combustión del FA ($p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ y $T = 298.15 \text{ K}$).

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(C_8H_4O_3) / g$	1.14963	1.14838	1.14261	1.13482	1.14630	1.14765	1.14470	1.14524
$m(\text{algodón}) / g$	0.00162	0.00137	0.00188	0.00155	0.00172	0.00144	0.00168	0.00138
$m(\text{platino}) / g$	11.61178	11.50469	11.50262	11.50579	11.50165	11.50335	11.50136	11.50124
$\Delta T_c / K$	2.4770	2.4792	2.4704	2.4492	2.4757	2.4799	2.4727	2.4726
$\varepsilon(\text{calor}) (-\Delta T_c) / kJ$	-25.1048	-25.1269	-25.0377	-24.8227	-25.0918	-25.1341	-25.0616	-25.0597
$\varepsilon(\text{cont}) (-\Delta T_c) / kJ$	-0.0423	-0.0423	-0.0421	-0.0417	-0.0422	-0.0423	-0.0422	-0.0422
$\Delta U_{\text{ign}} / kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}} / kJ$	-25.1429	-25.1650	-25.0756	-24.8602	-25.1298	-25.1722	-25.0996	-25.0977
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) / kJ$	0.0012	0.0012	0.0009	0.0007	0.0011	0.0012	0.0010	0.0011
$\Delta U_{\text{corr}} / kJ$	0.0250	0.0249	0.0248	0.0246	0.0240	0.0249	0.0248	0.0248
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón}) / kJ$	0.0278	0.0235	0.0322	0.0266	0.0295	0.0247	0.0288	0.0237
$(-m\Delta_c u^\circ)(C_8H_4O_3) / kJ$	25.0889	25.1154	25.0177	24.8083	25.0752	25.1214	25.0450	25.0481
$\Delta_c u^\circ(C_8H_4O_3) / kJ \cdot g^{-1}$	-21.8235	-21.8703	-21.8952	-21.8610	-21.8749	-21.8894	-21.8791	-21.8715

$$\langle \Delta_c u^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(-21.8706 \pm 0.0077) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$$

$m(C_8H_4O_3)$ y $m(\text{algodón})$ son la masa del compuesto y del algodón respectivamente; ΔT_c representa el incremento de temperatura corregida; $\varepsilon(\text{calor})$ es el equivalente calorimétrico del sistema; $\varepsilon(\text{cont})$ es el equivalente calorimétrico del contenido de la bomba: $\varepsilon(\text{cont}) \cdot (-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont}) \cdot (T_i - 298.15 \text{ K}) + \varepsilon^f(\text{cont}) \cdot (298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})$, ΔU_{ign} es la energía experimental de ignición, ΔU_{IBP} variación de energía interna para el proceso isotérmico dentro de la bomba, $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ energía experimental de descomposición de ácido nítrico, ΔU_{corr} es la corrección al estado estándar, y $\Delta_c u^\circ_m(C_8H_4O_3)$ es la energía molar estándar de combustión..



$$\Delta_c H^\circ_m = \sum \Delta_f H^\circ_m(\text{Productos}) - \sum \Delta_f H^\circ_m(\text{Reactantes}) \quad (18)$$

Donde en la suma de las entalpías de formación de los reactivos se encuentra la del compuesto de interés.

$$\Delta_f H^\circ[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3(\text{cr})] = 8\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_f H^\circ[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3] \quad (19)$$

Las entalpías molares estándar de formación a $T = 298.15$ K utilizadas en la ecuación 19 fueron de $-(393.51 \pm 0.13)$ kJ·mol⁻¹ para el CO₂ (g) y de $-(285.83 \pm 0.04)$ kJ·mol⁻¹ para el H₂O (l).

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos experimentalmente, como se puede observar el valor de la entalpía de formación en fase cristalina obtenida presentó una diferencia de -20.1 kJ/mol respecto a la reportada en la literatura (S, R, & V, 1950).

Tabla 3. Entalpía de formación en fase cristalina, entalpía de combustión y energía de combustión del FA. Obtenidas experimentalmente

$\Delta_c U^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_c H^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ_m$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\circ_m^a$ (kJ·mol ⁻¹)
-3239.5±5.0	-3238.2±5.0	-480.3±5.0	-460.4

^a (S, R, & V, 1950).

Para trabajos que se están realizando en la actualidad (K, 2015) y en los cuáles no se ha podido sustentar la no reproducibilidad de los incrementos entálpicos de tres familias de compuestos respecto al incremento entálpico con las estructuras químicas base, (sección 1.1 Antecedentes). Ésta diferencia observada de -20.10 kJ·mol⁻¹ podría dar la explicación de que el valor reportado en NIST no es el correcto (S, R, & V, 1950), para ello se realizó la sustitución del valor reportado y del valor obtenido experimentalmente con fines comparativos, Figuras 20 y 21.

En la Figura 20, se presenta una diferencia entálpica de $-144.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en la familia con las estructuras base similares al FA, que al compararse con el valor promedio de $-159.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de las tres familias de compuestos, éstos presentan una incertidumbre de $-15.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, siendo el porcentaje de error del 9.4%.

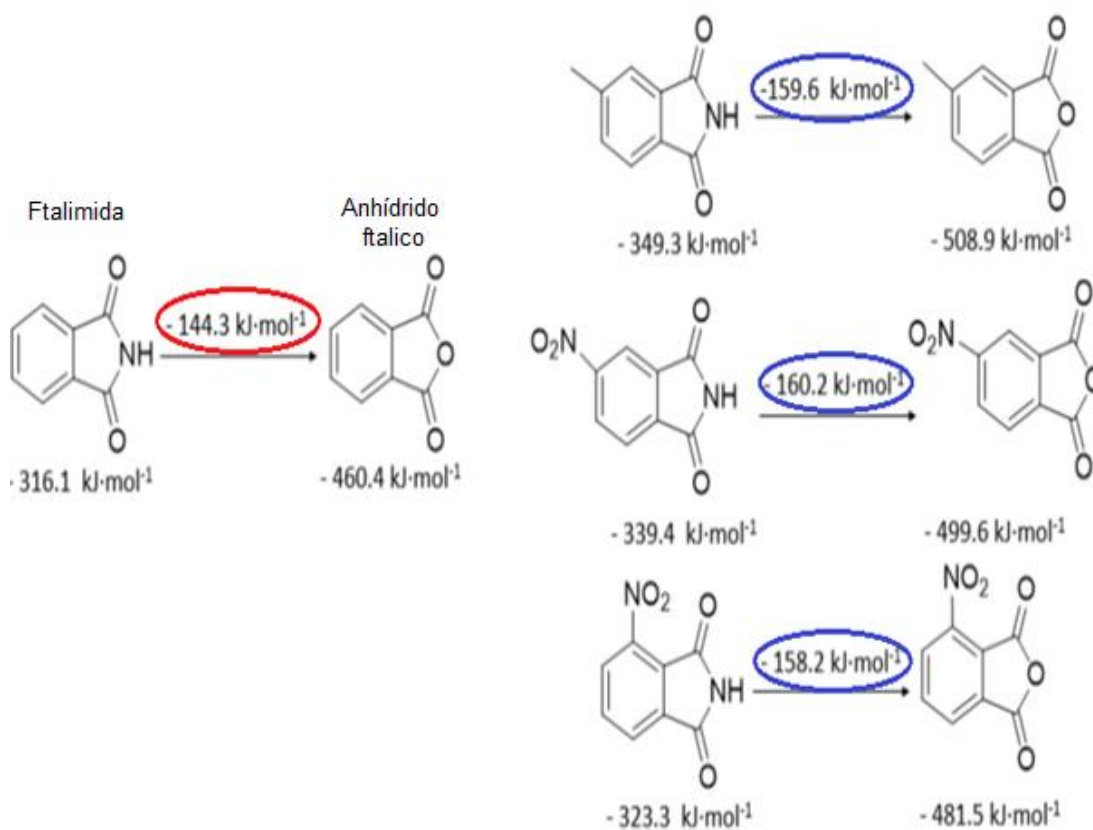


Figura 20. Correlación de incremento entálpico de entalpías de formación en fase cristalina con valor reportado en literatura del FA.

En la Figura 21, la incertidumbre de la familia con las estructuras base respecto al valor promedio de las tres familias de compuestos presenta un valor de $-4.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, siendo el porcentaje de error del 3.1%.

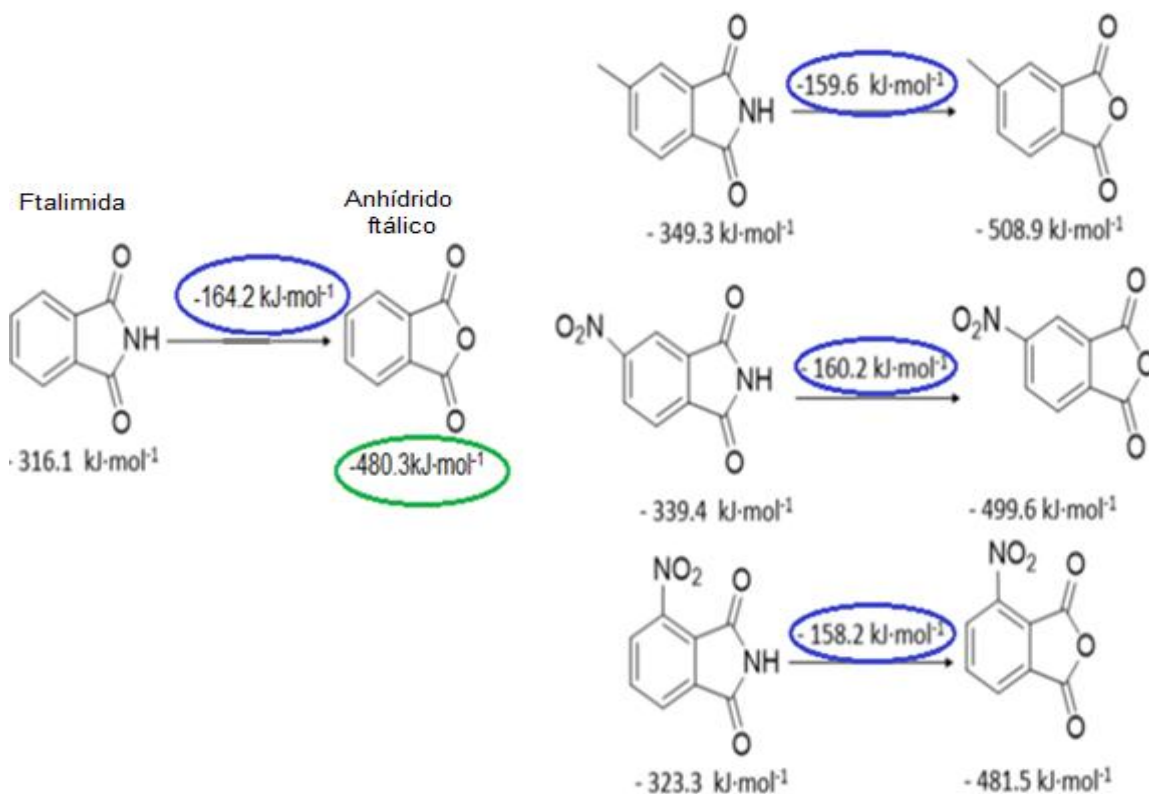


Figura 21. Correlación de incremento de entalpico con valor sustituido en el FA.

Con los datos anteriores se puede inferir que el valor experimental obtenido en la presente investigación se acerca más al promedio de la familia de compuestos, y que los $-20.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ se relacionan con los $-15.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ expresados en la Figura 20. Con el fin de seguir con la investigación se realizará una interpretación similar, pero con las entalpías de formación en fase gaseosa.

3.3 Determinación de la entalpía de sublimación por la técnica de Efusión de Knudsen

Se llevó a cabo la determinación de la $\Delta_{sub}H$ del FA, por el método de efusión de Knudsen. De la Tabla 5 a la 8 se muestran los experimentos en el intervalo de temperatura de (324.15 a 333.15) K con incrementos de 2 K, así como el valor de $v = (\Delta m/\Delta t) \cdot T^{1/2}$, para cada una de las cuatro celdas, además de los correspondientes resultados de $1/T$ y de $\ln v$.

$$\ln v = C - \frac{\Delta_{sub}H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (20)$$

Donde; v incluye $(1/A) \cdot (\Delta m/\Delta t) \cdot (T/M)^{1/2}$ y C agrupa la constante de integración y los términos logarítmicos constantes. Esta ecuación permite la determinación de la entalpía de sublimación, $\Delta_{sub}H$, en un intervalo de temperaturas determinado.

De los valores de las pendientes de los gráficos para cada celda se calcularon las entalpías de sublimación. Por cada experimento se realizó la medición en cuatro celdas con diferentes tamaños de orificio en el colimador.

Tabla 4. Experimentos de Efusión de Knudsen para el FA en celda 1.

Celda 1						
Temp (K)	$(1/T) \cdot 10^3$ /K ⁻¹	Tiempo (t/s)	Efusión ($\Delta m/\text{kg}$)	Efusión ($\Delta m/\text{dt}$)	v	$\ln v$
324.16	0.00308	3842	5.256E-06	1.368E-09	24.63	3.20
324.16	0.00308	3804	6.435E-06	1.692E-09	30.45	3.42
326.00	0.00307	3840	7.662E-06	1.995E-09	36.03	3.58
328.00	0.00305	3860	9.014E-06	2.335E-09	42.30	3.74
329.83	0.00303	4168	1.374E-05	3.297E-09	59.89	4.09
331.85	0.00301	3914	1.371E-05	3.504E-09	63.83	4.16
333.65	0.00300	3747	1.367E-05	3.648E-09	66.64	4.20

$< \Delta_{sub}H(328.4 K) \geq (80.5) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tabla 5. Experimentos de Efusión de Knudsen para el FA en celda 2.

Celda 2						
Temp (K)	$(1/T) \cdot 10^3$ /K ⁻¹	Tiempo (t/s)	Efusión ($\Delta m/\text{kg}$)	Efusión ($\Delta m/\text{dt}$)	v	$\ln v$
324.16	0.00308	3842	3.701E-06	9.633E-10	17.34	2.85



Resultados Preliminares de la
Termodinámica del Anhídrido Ftálico

324.16	0.00308	3804	4.440E-06	1.167E-09	21.01	3.05
326.00	0.00307	3840	5.135E-06	1.337E-09	24.15	3.18
328.00	0.00305	3860	6.074E-06	1.574E-09	28.50	3.35
329.83	0.00303	4168	7.514E-06	1.803E-09	32.74	3.49
331.85	0.00301	3914	8.288E-06	2.118E-09	38.58	3.65
333.65	0.00300	3747	9.234E-06	2.464E-09	45.01	3.81

$$\langle \Delta_{sub}H(328.4 K) \rangle = (81.7) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabla 6. Experimentos de Efusión de Knudsen para el FA en celda 3.

Celda 3

Temp (K)	(1/T)·10 ³ /K ⁻¹	Tiempo (t/s)	Efusión (Δm/Kg)	Efusión (Δm/dt)	<i>v</i>	ln <i>v</i>
324.16	0.00308	3842	5.316E-06	1.383E-09	24.91	3.22
324.16	0.00308	3804	6.262E-06	1.646E-09	29.64	3.39
326.00	0.00307	3840	7.133E-06	1.858E-09	33.54	3.51
328.00	0.00305	3860	9.113E-06	2.361E-09	42.76	3.76
329.83	0.00303	4168	1.067E-05	2.560E-09	46.49	3.84
331.85	0.00301	3914	1.176E-05	3.004E-09	54.73	4.00
333.65	0.00300	3747	1.882E-05	5.022E-09	91.74	4.52

$$\langle \Delta_{sub}H(328.4 K) \rangle = (82.6) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabla 7. Experimentos de Efusión de Knudsen para el FA en celda 4.

Celda 4

Temp (K)	(1/T)·10 ³ /K ⁻¹	Tiempo (t/s)	Efusión (Δm/kg)	Efusión (Δm/dt)	<i>v</i>	ln <i>v</i>
324.16	0.00308	3842	5.753E-06	1.497E-09	26.96	3.29
324.16	0.00308	3804	5.619E-06	1.477E-09	26.60	3.28
326.00	0.00307	3840	6.336E-06	1.650E-09	29.79	3.39
328.00	0.00305	3860	7.365E-06	1.908E-09	34.56	3.54
329.83	0.00303	4168	8.900E-06	2.135E-09	38.78	3.66
331.85	0.00301	3914	1.088E-05	2.779E-09	50.63	3.92
333.65	0.00300	3747	9.166E-06	2.446E-09	44.68	3.80

$$\langle \Delta_{sub}H(328.4 K) \rangle = (79.2) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Con los datos obtenidos mediante los experimentos, se graficó por cada celda el $\ln v$ vs $1/T$, esto se realizó con el fin de obtener los valores de las pendientes de cada celda asociadas a la $\Delta_{sub}H$, Figuras 22, 23, 24 y 25.



Resultados Preliminares de la Termoquímica del Anhídrido Ftálico

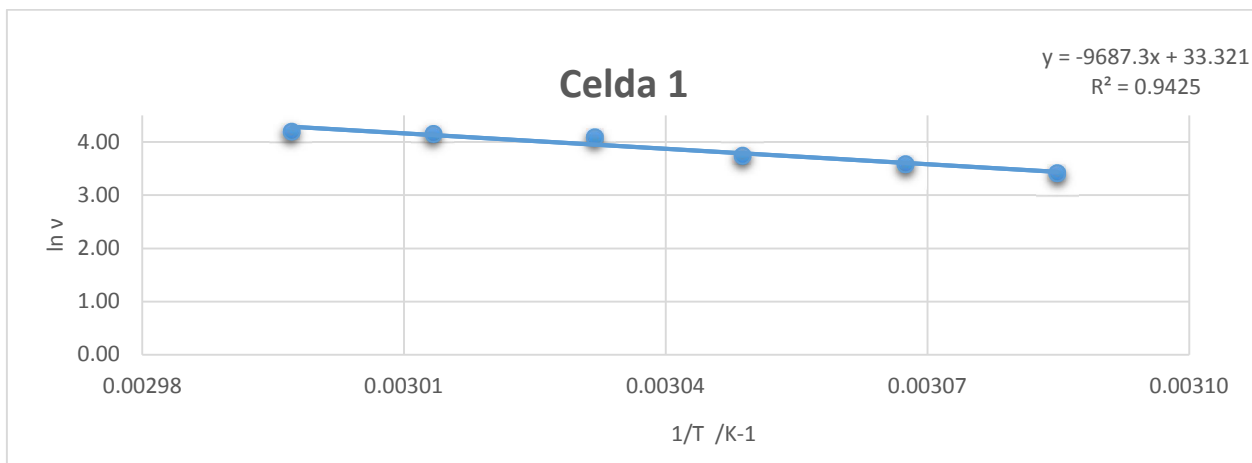


Figura 22. Gráfico de $\ln v$ en función del inverso de la temperatura de la celda 1.

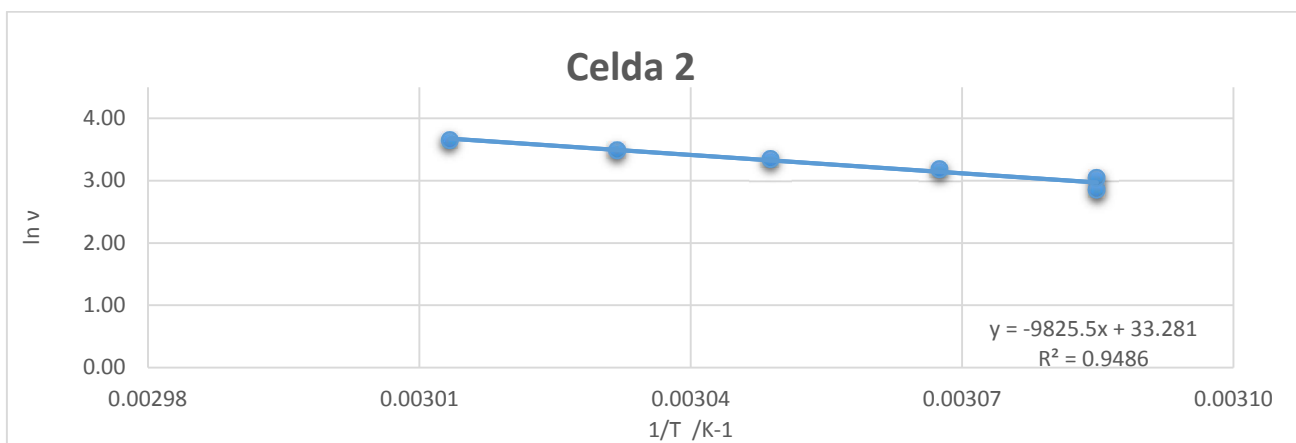


Figura 23. Gráfico de $\ln v$ en función del inverso de la temperatura de la celda 2.

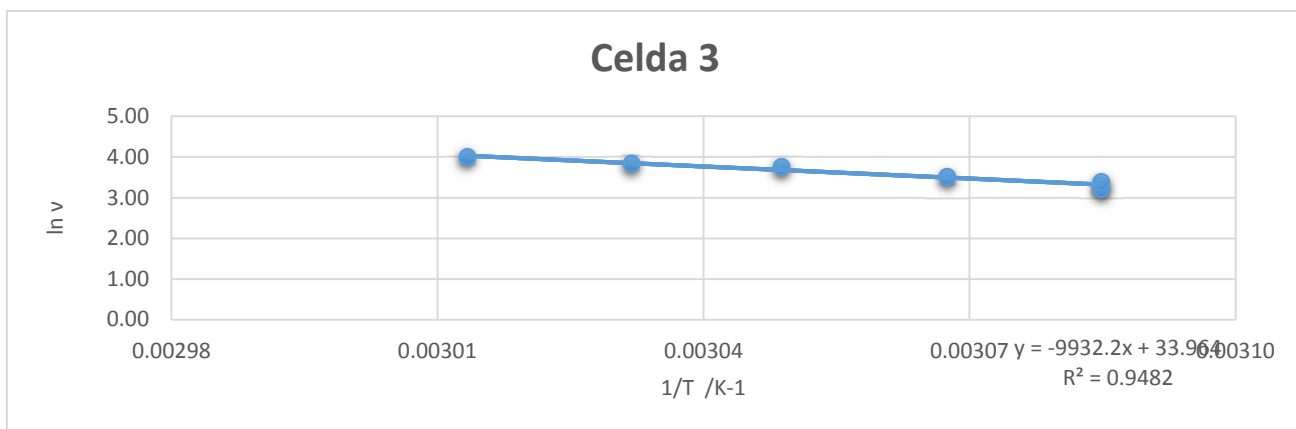


Figura 24. Gráfico de $\ln v$ en función del inverso de la temperatura de la celda 3.

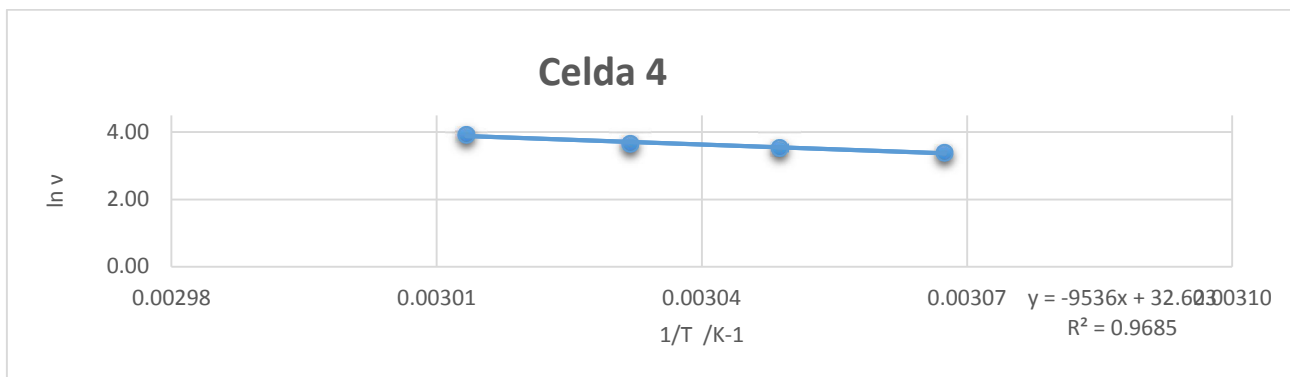


Figura 25. Gráfico de $\ln v$ en función del inverso de la temperatura de la celda 4.

La entalpía molar estándar de sublimación a la temperatura de 298.15 K fue calculada a partir de la ley de Kirchoff, ecuación 21.

$$\Delta_{sub}H_m(T = 298.15) = \Delta_{sub}H_m(T_m) + \int_{T_m}^{298.15} \Delta C_{p,m} dT \quad (21)$$

Donde, $\Delta_{sub}H_m(T_m)$ es la entalpía molar de sublimación a la T_m , y $\Delta C_{p,m}$ es la diferencia de $(C_{p,m}(g) - C_{p,m}(cr))$. Los valores $C_{p,m}(cr)$ se tomaron de la literatura (Busygina, y otros, 1987) y $C_{p,m}(g)$ se determinó teóricamente como se menciona en el apartado 1.3.6. La Tabla 9, muestra un resumen de los resultados de la entalpía de sublimación a la temperatura media experimental T_m y a 298.15 K.

Tabla 8. Entalpía de sublimación del FA.

	$\Delta_{sub}H_m(T = 328.4)^a$ /kJ · mol ⁻¹	$\Delta_{sub}H_m(T = 298.15)^b$ /kJ · mol ⁻¹
FA	81.1±9.5	82.5±9.5

^aLa incertidumbre asignada corresponde a la desviación estándar de la media. ^bLa incertidumbre asignada corresponde a la incertidumbre expandida, teniendo un nivel de confianza de aproximadamente 95%.

Con la obtención de la entalpía de sublimación y el resultado obtenido de la entalpía de formación en fase cristalina, se pudo calcular el valor de la entalpía de formación

en fase gaseosa, ecuación 22, de la sección 1.3.2. En la Figura 12, se muestra la ruta que se siguió para determinar este valor.

$$\Delta_f H^\circ(g) = \Delta_f H^\circ(cr) + \Delta_{sub} H^\circ \quad (22)$$

Del resultado obtenido de la entalpía de formación en fase gaseosa para el FA, Tabla 10, se puede realizar la comparación respecto del valor encontrado en la literatura (S, R, & V, 1950), siguiendo el mismo esquema de interpretación expuesto anteriormente en las Figuras 19 y 20.

Tabla 9. Entalpía de formación en fase gaseosa del FA.

	$\Delta_f H^\circ(g)$ $kJ \cdot mol^{-1}$
FA ^a	-397.8
FA ^b	-371.4

^a Valor obtenido experimentalmente, ^b valor reportado en literatura.

En la Figura 26, se presenta una diferencia entálpica en fase gaseosa de -153.4 kJ·mol⁻¹ comparada con el valor promedio de -183.3 kJ·mol⁻¹, con una incertidumbre de -29.9 kJ·mol⁻¹ y un porcentaje de error del 16.3 %.

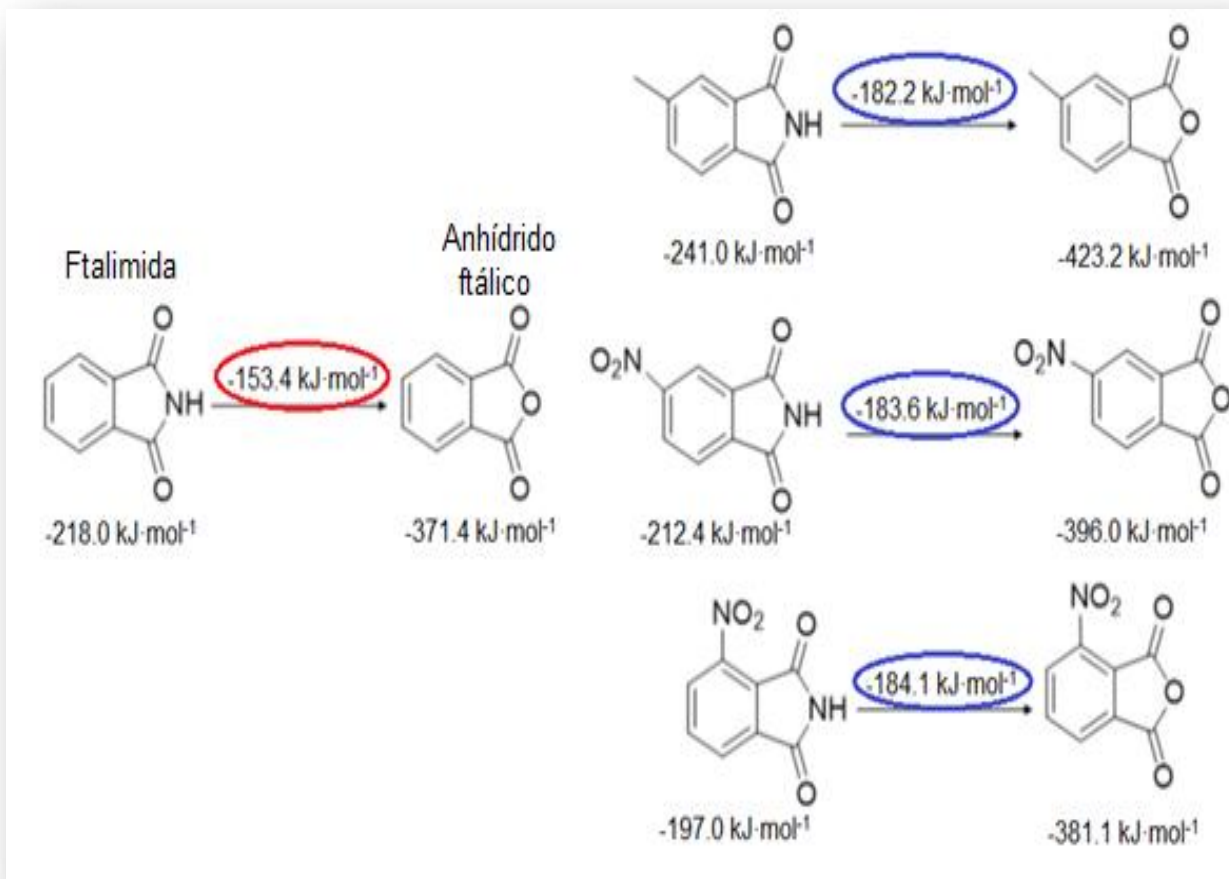


Figura 26. Correlación de incremento entálpico de entalpías de formación en fase gaseosa con valor reportado en literatura del FA

De la Figura 27, la incertidumbre de la familia base respecto al el valor promedio de las tres familias de compuestos fue de $-3.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, siendo el porcentaje de error del 2.0%.

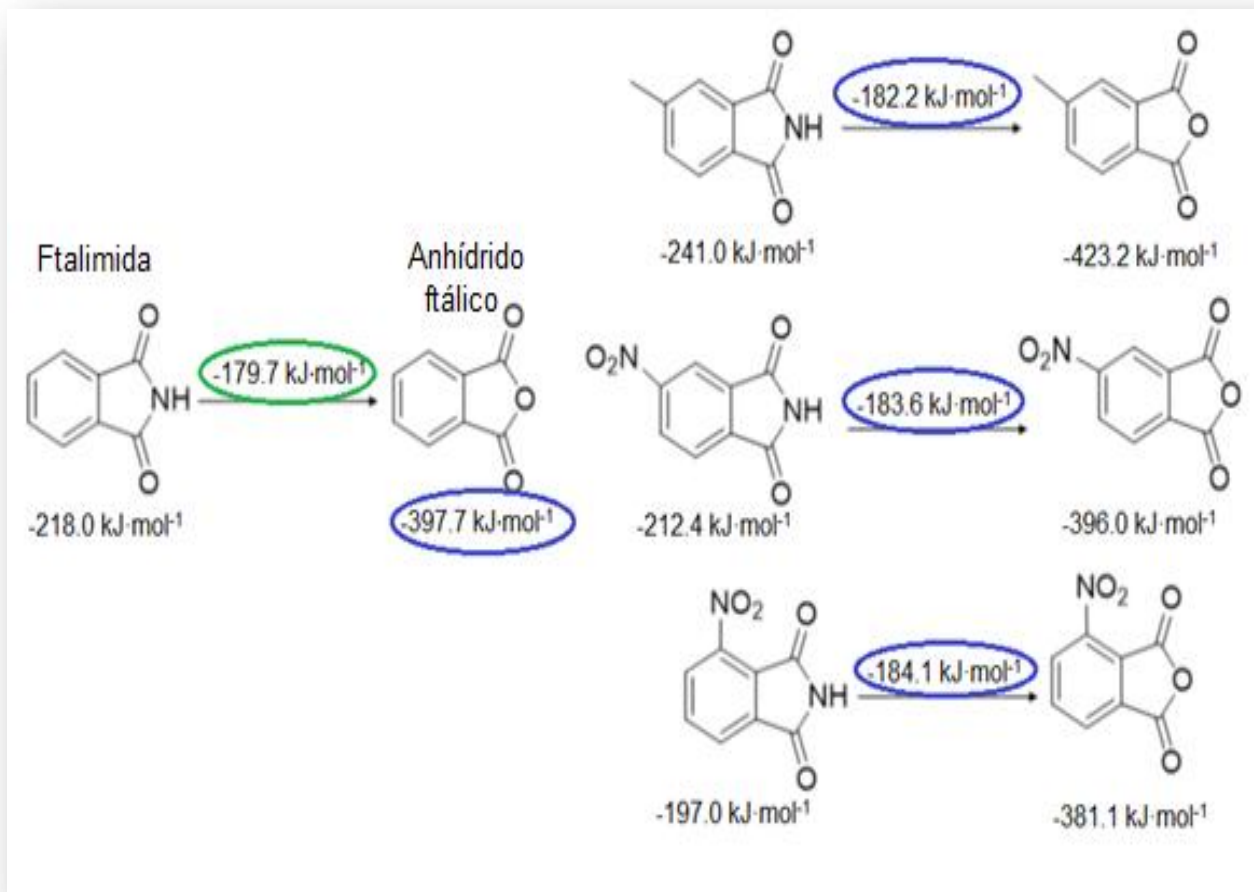


Figura 27. Correlación de incremento entálpico de entalpías de formación en fase gaseosa con valor experimentalmente para el FA.

3.4 Evaluación de la constante de equilibrio.

Un motivo por el cual los valores obtenidos presentan una diferencia respecto a los reportados, es que probablemente el anhídrido ftálico sufre hidratación, esto es, se está convirtiendo en ácido ftálico. Por tal motivo se realizó el análisis de estabilidad de la reacción (mostrada en la figura 28) utilizando la energía libre de Gibbs, y su relación con la constante de equilibrio, también se determinaron las condiciones en las que se ve favorecida la reacción.

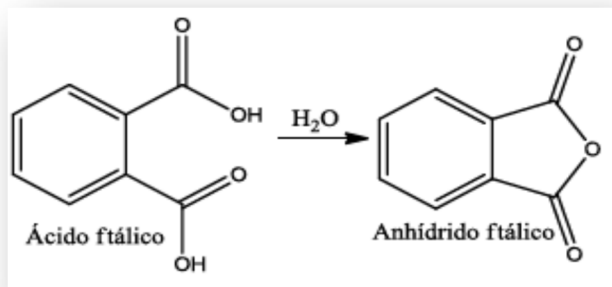


Figura 28. Reacción de interconversión del ácido ftálico a anhídrido ftálico.

El cálculo de la constante de equilibrio para una reacción dada a cualquier temperatura T , se determinó con la ecuación 23.

$$\ln K = -\frac{J}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \quad (23)$$

La cual requiere el conocimiento de los datos de la capacidad calorífica, los cuales fueron determinados en la sección 1.3.7, para evaluar las constantes J e I , para determinar el valor de la constante J se utiliza la ecuación 24 considerando que se conoce el valor de $\Delta_r H^\circ$.

$$\frac{\Delta_r H^\circ}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2} T^2 + \frac{\Delta C}{3} T^3 - \Delta D/T \quad (24)$$

Para determinar el valor de la constante I se utilizó la ecuación 25, para la cual debemos tener el valor de $\Delta_r G^\circ$

(25)

$$\Delta_r G^\circ = J - RT \left(\Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2} + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \right)$$

Con los datos obtenidos en la sección 1.3.7 y la determinación de $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r G^\circ$ obtenidos con la (ecuación 26) (Smith & Ness, Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química, 1890) y para esto se determinaron los valores de $\Delta_r S$, $\Delta_r H$ y $\Delta_r G$ con la ley de Hess y las entropías absolutas correspondientes $S^\circ C(s) = 5.74 J/mol \cdot K$, $S^\circ H_2(g) = 130.57 J/mol \cdot K$ y $S^\circ O_2(g) = 205.04 J/mol \cdot K$ se realizó la determinación del $\ln K$ y K a las siguientes temperaturas 333.15K, 298.15 K y 70K. Considerando los 333.15K que fue la temperatura más alta utilizada en los experimentos de Knudsen y 70 K debido a que es el punto medio entre el punto de congelación y el punto de ebullición del nitrógeno líquido. Los valores obtenidos para la $\Delta_r G^\circ$ y K se muestran en la Tabla 12.

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S \quad (26)$$

Donde:

r = es la reacción de formación

Para determinar hacia donde se favorece la reacción se hizo uso de la ecuación 27 que relaciona la ΔG° con el $\ln K$. En la Tabla 10 se muestra dicha relación.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \quad (27)$$

Tabla 10. Relación entre $\Delta_r G^\circ$ y K y la predicción por la ecuación 29.

K	$\ln K$	$\Delta_r G^\circ$	Favorecimiento
>1	Positivo	Negativo	Los productos son favorecidos sobre los reactivos en equilibrio.
$=1$	0	0	Los productos y los reactivos son igualmente favorecidos en equilibrio.
<1	Negativo	Positivo	Los reactivos son favorecidos sobre los productos en equilibrio.

En la Tabla 11 se muestran los resultados de las temperaturas antes mencionadas con los cuales se observa que la reacción de interconversión tiende a favorecerse hacia el FAac a temperaturas bajas.

Tabla 11. Constante de equilibrio y conversión en función de la temperatura para la reacción: $\text{FA ac (g)} \leftrightarrow \text{FA(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$

T/K	K	$\Delta_r G_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
70	0.000	22479.4
174	0.994	8.5
298.15	67713.333	-25572.0
333.15	1067123.323	-41544.8

Conclusiones.

- Se lograron determinar algunos resultados preliminares de algunas propiedades termoquímicas planteadas en los objetivos.
- La determinación de la pureza por DSC del FA analizado directo del frasco, fue superior al 99.9%, por lo que no se realizó ninguna purificación.
- El valor experimental comparado con el reportado presento una diferencia de $-20.1 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La sustitución de este valor mejora el incremento entalpico en familias de compuestos investigados recientemente.
- La entalpia de formación en fase gaseosa comparada con la reportada presento una diferencia de $-25.80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Con la determinación del equilibrio de reacción se concluye que si se favorece la reacción de interconversión en sentido hacia el ácido ftálico.

Perspectivas.

- Llevar acabo las combustiones con un material auxiliar, bolsas de polietileno, que permita sellar el contacto con el vapor de agua presente dentro del sistema calorimétrico.

- Realizar más pruebas de sublimación con la técnica de efusión de Knudsen, esto es, se recomienda analizar tanto el material recuperado en el dedo frio como el que queda en las celdas, usando técnicas espectroscópicas y térmicas con el fin de asegurar que se esté llevando la reacción de interconversión detallada en el trabajo.

- Obtener las entalpias de sublimación con otra técnica, se recomienda que se haga con termogravimetría (TG).

- Realizar la determinación de la entalpia de fusión y el C_p en fase cristalina, que se abordaron en este trabajo.

- Determinar los valores de las propiedades termoquímicas para el FAac y hacer comparación con los reportados, debido a que son de los años 90 e inferiores.

Bibliografía

- A, C. D., & M, F. F. (1950). The Vapour pressure of phthalic anhydride. *J Chem Soc*, 899-901.
- A, G. C. (2015). *Estudio Termodinámico de derivados del anhídrido y del Ácido ftálico*. Ciencias Químicas BUAP.
- A, S. D. (2001). *Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill.
- Agostin, M., Matos, R., & Miranda, M. S. (2007). The Experimental and Computational Thermodynamics of 1,2,4,5 Benzenetetracarboxylic. *J Phys Chem*, 7181-7188.
- B, F. Y., N, M. J., J, M. V., & J, R. O. (2000). Obtención de anhídrido ftálico a partir de la oxidación parcial de o-xileno.
- Blanksby, S. J., & Ellison, G. B. (2003). *Acc Chem Res*, 255-263.
- Busygina, G. I., Maslova, V. A., Shvetsova, K. G., babinkov, A. G., Rabinovich, I. B., & Karyakin, N. V. (1987). Specific heat and thermodynamic functions of phthalic anhydride and 2 ethylhexanol at 13-350 K°. *Zhur Fiz Khim*, 2347-2351.
- C, L., W, Y., & G, P. R. (1988). Phys Rev B. *J Chem Phys*, 785-789.
- Calorimetry*. (s.f.). Obtenido de www.science.uwaterloo.ca/cchieh/cact/html
- Company, P. I. (s.f.). *Calorimeter Accesories*. Obtenido de www.parrinst.com
- D, H. L. (2004). The art of Calorimetry. *Thermochemica Acta*, 257-273.
- D, M., & Simon, J. D. (2000). *Molecular Thermodyn*. California: University Science Books Suasalito.
- Evaluation of Mesurement Data Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*. (2015). Obtenido de www.bipm.org
- Frisch, M., Trucks, J., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Ccheeseman, J., . . . Peterson, G. (2009). *Gaussian 09*. Wallingford: Gaissian Inc.
- Gonzalez, J. E., Cortes, L., & Sanchez, A. (2010). *Calorimetria Adiabatica y sus Aplicaciones*. Centro Nacional de Metrologia.
- H, B. M. (1999). Relationship between the DTA peak and the phase diagram: symbiosi between a therdynamic database and a DTA curve. *Journal of Materials Processing Technology*, 31-34.
- H, J. W. (1975). The Enthalpies of COmbustion and Formation of Acetanilide and Urea. *J. Res. Natl. Bur. Stand*, 487-491.



- Haines, P. J. (1998). *Differential Thermal Analysis and Calorimetry*. Elsevier Science.
- Herbert, B. C. (2000). *Fundamentos de Termodinámica*. AC.
- Hohne, H. W. (1984). *Calorimetry fundamentals and practice*. Florida: Verlag-Chemie.
- Jorge, A. R. (2006). *Introducción a la Termoquímica con algunas Aplicaciones de Ingeniería* (2 ed.). Universidad Tecnológica Nacional.
- K, S. L. (2015). *Estudio Termoquímico de derivados de la ftalimida, resultados preliminares de tesis doctoral*. BUAP.
- Knudsen, M. (1934). *The Kinetic Theory of Gases*. London: Methuen.
- N, S. A., & Dunn, J. G. (1996). High temperature calibration of DTA and DSC apparatus using encapsulated. *Termochimica Acta*, 113-124.
- P, M., & W, V. K. (1954). Oxidations Carried Out by Means of Vanadium Oxyde Catalysts . *Chemical ENginerin Science*, 41-59.
- R, B. P., & K, R. D. (2003). *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. New York: Mc Graw Hill.
- S, P. G., R, M. J., & V, P. P. (1950). Heats of Combustion and formation of some organiccompounds containing oxygen. *J Chem Phys*, 145-152.
- Seymour, R. B., & Carraher, C. E. (2002). *Introducción a la Química de Polímeros* (2 ed.). Reverte.
- Smith, J. M., & Ness, H. C. (1890). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. Mc Graw Hill.
- Smith, J. M., & Ness, H. C. (1995). *Introducción a la Termodinamica en Ingeniería Química* (5 ed.). Mc Graw Hill.
- Smith, J. M., & Ness, H. C. (2007). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química* (7 ed.). Mc Graw Hill.
- Trino, S., Bernardo, F., & Marisela, R. (2005). *Principios de Termoquimica*. Smart Service C.A.
- W, H., D, W. S., & Waddington, G. (1956). *Experimental Termochemistry*. New York: Rossini.
- Washburn, E. W. (1933). Standard States for Bomb Calorimetry. *J. Res. Nat. Bur. Stand*, 525-558.

