



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE PUEBLA**



**POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Facultad de Ciencias Químicas**

“ESTUDIO TERMOQUÍMICO DE DERIVADOS  
DEL ANHÍDRIDO Y DEL ÁCIDO FTÁLICO”

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

EN LA ESPECIALIDAD DE

**FISICOQUÍMICA**

**PRESENTA**

**M. en C. MIGUEL ANGEL GARCÍA CASTRO**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DRA. MARÍA PATRICIA AMADOR RAMÍREZ**

H. Puebla de Zaragoza, Febrero 2015




**BUAP**


**A QUIEN CORRESPONDA:**


Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Henoc Flores Segura, Dr. Aarón Rojas Aguilar, Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, Dra. Ana María Herrera González, Dra. Valeria Jordana González Coronel, Dr. José Alberto Galicia Aguilar, Dra. Gloria Elizabeth Moreno Morales, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada "Estudio termoquímico de derivados del anhídrido y del ácido ftálico", que presenta el M.C. Miguel Ángel García Castro para obtener el grado de Doctorado en Ciencias Químicas.

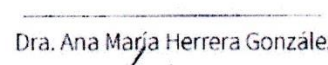
Se extiende la presente a los doce días del mes de enero del año dos mil quince.

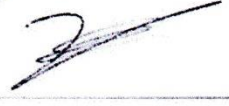
**ATENTAMENTE**

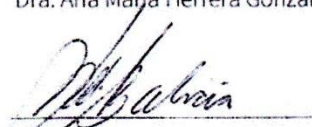
  
Dr. Henoc Flores Segura

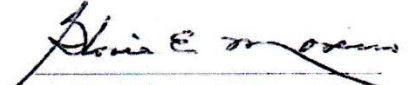
  
Dr. Aarón Rojas Aguilar

  
Dr. Julio Manuel Hernández Pérez

  
Dra. Ana María Herrera González

  
Dra. Valeria Jordana González Coronel

  
Dr. José Alberto Galicia Aguilar

  
Dra. Gloria Elizabeth Moreno Morales



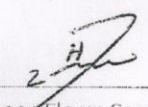
**BUAP**

**A QUIEN CORRESPONDA:**

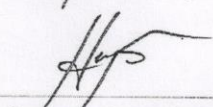
Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Henoc Flores Segura, Dr. Aarón Rojas Aguilar, Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, Dra. Ana María Herrera González, Dra. Valeria Jordana González Coronel, Dr. José Alberto Galicia Aguilar, Dra. Gloria Elizabeth Moreno Morales, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada "Estudio termoquímico de derivados del anhídrido y del ácido ftálico", que presenta el M.C. Miguel Ángel García Castro para obtener el grado de Doctorado en Ciencias Químicas.

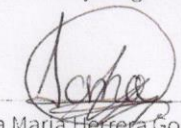
Se extiende la presente a los doce días del mes de enero del año dos mil quince.

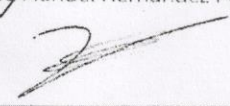
**ATENTAMENTE**

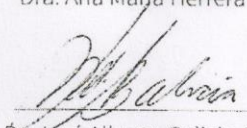
  
\_\_\_\_\_  
Dr. Henoc Flores Segura

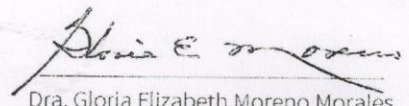
\_\_\_\_\_  
Dr. Aarón Rojas Aguilar

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Julio Manuel Hernández Pérez

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Ana María Herrera González

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Valeria Jordana González Coronel

  
\_\_\_\_\_  
Dr. José Alberto Galicia Aguilar

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Gloria Elizabeth Moreno Morales

## RESUMEN

En este trabajo se presenta la determinación de las entalpías estándar de formación en fase gaseosa, a 298.15 K, de cuatro derivados del anhídrido ftálico y de cuatro derivados del ácido ftálico por estudios de termoquímica experimental y cálculos *ab initio*. Las entalpías en fase cristalina a 298,15 K se obtuvieron mediante calorimetría de combustión; y las entalpías de sublimación por el método de Knudsen y por termogravimetría. Para cálculos teóricos, fueron utilizados métodos *ab-initio* como las teorías Gaussian-n. Con las teorías G2, G3 y G4 se calcularon las entalpías de formación en la fase gaseosa, usando reacciones de atomización e isodésmicas. Los valores teóricos se compararon con los experimentales, encontrando mínimas diferencias. Los resultados experimentales y computacionales se utilizaron para comprender la influencia de un grupo funcional nitro, metilo y ácido carboxílico, de las dos familias de compuestos, sobre la estructura química base. Además las entalpías de formación en fase gaseosa sirvieron para estudiar las reacciones de deshidratación de los diácidos para producir anhídridos.

Este trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y en el Laboratorio de Termoquímica, del Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, bajo la dirección de la Dra. María Patricia Amador Ramírez, y con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de una beca con número 316155 (Registro CONACYT 200481) y de la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado.

A Dios...

Por permitirme gozar de una vida llena de  
satisfacciones y oportunidades de progreso.

Gracias por todos los testimonios de los cuales he sido testigo,  
de la forma en la que se nos presentaron y de la manera en la que los pudimos sobrellevar.

Me diste el mejor apoyo que pude haber tenido, mi familia...

A mi Mamá y a mi ángel de la guarda Quin,  
quienes en todo momento estuvieron conmigo alentándome a seguir adelante.

Sin lugar a dudas son mi motor de vida.

Les brindo el presente reconocimiento con todo mi cariño  
por todo lo que estuvo a su alcance.

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María Patricia Amador Ramírez, por su dirección para el desarrollo de la presente investigación, por sus enseñanzas en el ramo de la termoquímica, por su guía, consejos y apoyo incondicional en los momentos circunstanciales que me tocaron vivir. Sinceramente que Dios la bendiga a usted y a su familia por su gran valor humano.

Al Dr. Julio Manuel Hernández Pérez por su asesoría para la realización de cálculos teóricos, por su paciencia para la explicación de los resultados obtenidos, por su tiempo invertido y por sus comentarios que para mí fueron muy valiosos.

Al Dr. Henóc Flores Segura por las facilidades prestadas para trabajar en el Laboratorio de Termoquímica, y por sus comentarios realizados en la revisión de la tesis.

Al Dr. Aarón Rojas Aguilar por darme la oportunidad de trabajar como estancia de investigación en el CINVESTAV, y por su disposición para la revisión de mis resultados que hicieron enriquecer mi trabajo experimental.

A mis amigos, compañeros de trabajo y de laboratorio por su sincera amistad y por la oportunidad que me dieron de tratarlos en estos años que para mí fueron de gran experiencia.

A la comisión revisora, por el tiempo dedicado para realizar sus sugerencias que sin duda tomé en cuenta.

Dra. Gloria Elizabeth Moreno Morales

Dra. Ana María Herrera González

Dr. José Alberto Galicia Aguilar

Dra. Valeria Jordana González Coronel

## ÍNDICE

RESUMEN

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	3
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	4
1.1 Ácido y anhídrido ftálico.....	4
1.2 Síntesis y obtención del anhídrido y ácido ftálico.....	5
1.3 Derivados del anhídrido y ácido ftálico.....	6
1.3.1 Anhídridos y ácidos nitroftálicos.....	8
1.3.2 Anhídrido y ácido 4- metilftálico .....	9
1.3.3 Anhídrido y ácido trimelítico .....	10
<b>2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO</b> .....	13
2.1 Antecedentes.....	13
2.2 Metodología general, calibración DSC .....	14
2.2.1 Calibración del DSC 2010.....	15
2.2.2 Calibración del DSC7.....	16
2.3 Pureza, entalpía y temperatura de fusión.....	16
2.3.1 Procedimiento para determinar la pureza, la entalpía y la temperatura de fusión .....	18
2.4 Capacidad calorífica .....	19
2.4.1 Determinación de la capacidad calorífica: Método clásico de los tres pasos .....	19
2.4.2 Determinación de la capacidad calorífica: Método absoluto de los dos pasos .....	21
<b>3. CALORIMETRÍA DE COMBUSTIÓN EN BOMBA ESTÁTICA</b> .....	24
3.1 Calorímetro de combustión isoperibólico.....	24
3.2 Termograma característico de un experimento de combustión .....	25
3.3 Energía de combustión estándar .....	26
3.4 Experimentos de combustión.....	29
3.5 Calibración y precisión del calorímetro de combustión .....	30
3.6 Determinación de la exactitud del calorímetro de combustión con estándar secundario .....	31
3.7 Experimentos de combustión para los compuestos en estudio.....	33
<b>4. DETERMINACIÓN INDIRECTA DE LA ENTALPÍA DE SUBLIMACIÓN</b> .....	34
4.1 Conceptos .....	34
4.2 Determinación de la entalpía de sublimación por el método de efusión de Knudsen .....	35
4.2.1 Descripción del equipo .....	35
4.2.2 Comprobación de la exactitud del método de Knudsen .....	37

4.3	Determinación de la entalpía de sublimación por Termogravimetría.....	41
4.3.1	Descripción del equipo .....	42
4.3.2	Calibración .....	43
<b>5.</b>	<b>ESTIMACIÓN TEÓRICA DE ALGUNAS PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS PARA ANHÍDRIDOS Y DIÁCIDOS.....</b>	<b>48</b>
5.1	Química teórica .....	48
5.2	Análisis estructural .....	49
5.3	Análisis energético .....	50
5.3.1	Teorías Gaussian-n: Procedimiento general para la predicción de energías moleculares .....	51
5.3.1.1	Teoría Gaussian-2 .....	51
5.3.1.2	Teoría Gaussian-3 .....	53
5.3.1.3	Teoría Gaussian-4 .....	53
5.4	Entalpía de formación.....	54
5.4.1	Reacciones de atomización.....	55
5.4.2	Reacciones isodésmicas.....	56
5.5	Capacidad calorífica en fase gaseosa a partir de cálculos computacionales.....	56
5.6	Resultados teóricos.....	57
<b>6.</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>68</b>
6.1	Resultados de análisis térmico para los anhídridos con el DSC 2010.....	68
6.2	Resultados de análisis térmico para los diácidos con el DSC7 .....	70
6.3	Capacidad calorífica en fase cristalina .....	72
6.3.1	Para los anhídridos utilizando el DSC 2010.....	72
6.3.2	Para los diácidos utilizando el DSC7 .....	75
6.4	Entalpía de formación en fase cristalina.....	79
6.4.1	Energía y entalpía estándar de combustión .....	79
6.4.2	Entalpía estándar de formación en fase cristalina para los anhídridos y los diácidos .....	90
6.5	Estudios por efusión de Knudsen .....	93
6.6	Estudios por Termogravimetría.....	98
6.7	Análisis de los valores de entalpías de combustión en fase gaseosa .....	107
6.8	Entalpías de formación en fase gaseosa .....	109
6.9	Comparación de las $\Delta_f H_m^\circ$ (g) experimentales .....	111
6.10	Energía de Gibbs de formación en fase gaseosa .....	116
6.11	Equilibrio en la reacción de deshidratación de los derivados del ácido ftálico en fase gaseosa .....	118
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>126</b>
<b>8.</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>128</b>
<b>9.</b>	<b>ANEXO .....</b>	<b>136</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Ftalátos dicarboxílicos.
- Figura 1.2.** Anhídrido formado a partir de un diácido.
- Figura 1.3.** Oxidación del naftaleno.
- Figura 1.4.** Pasos de reacción para obtener anhídrido ftálico.
- Figura 1.5.** Esquema de incrementos entálpicos.
- Figura 1.6.** Estructura cristalina del diácido 3NFAac.
- Figura 1.7.** Polímeros de coordinación, CP.
- Figura 1.8.** Síntesis del monómero ácido 2-(4-nitro-1,3-dioxoisindolin-2-il) succínico.
- Figura 1.9.** Síntesis con base al anhídrido 4MFA.
- Figura 1.10.** Conformaciones del TMA.
- Figura 1.11.** Enlaces de hidrógeno en la estructura cristalina para TMA.
- Figura 1.12.** Estructura cristalina del TMAac vista desde arriba: a) por el eje “b” b) por el eje “c”.
- Figura 1.13.** Conformaciones de mínima energía para el diácido TMAac.
- Figura 1.14.** Ftalocianinas de nueva generación.
- Figura 2.1.** Diagrama esquemático de un DSC tipo compensación de potencia, donde S señala el comportamiento para la muestra y R el de la referencia. Los números 1 y 2 indican las resistencias de platino que miden la temperatura y suministran la potencia calefactora.
- Figura 2.2.** a) DSC 2010 marca TA Instrument. b) DSC7 marca Perkin Elmer.
- Figura 2.3.** Gráfico representativo del pico de fusión para indio como material estándar.
- Figura 2.4.** Efecto de la impureza sobre la forma del pico de fusión y temperatura de fusión.
- Figura 2.5.** Determinación de capacidad calorífica usando “método de tres pasos”.
- Figura 3.1.** Esquema de un calorímetro de combustión isoperibólico.
- Figura 3.2.** Termograma obtenido durante el proceso de combustión.
- Figura 3.3.** Diagrama para la determinación de  $\Delta U_{IBP}$ .
- Figura 3.4.** Diagrama para la determinación de  $\Delta_c U^\circ$ .
- Figura 4.1.** Esquema de cambio de fases.
- Figura 4.2.** a) Celdas de efusión **A**; cámara de aluminio **B**; línea de calentamiento **C**, termistor **D**, multímetro **E**, dedo frío **F**, válvula de aislamiento **G**, sensores de vacío rudo **H**, sensor de alto vacío **I**, bomba turbomolecular acoplada a una bomba mecánica **J**, válvula de venteo **K** y medidor de vacío **L**. b) base de la celda **M**, tapa de la celda **N**, disco de plata con el orificio de efusión **O** y anillo de teflón **P**.
- Figura 4.3.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el ácido benzoico.

- Figura 4.4.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para ferroceno.
- Figura 4.5.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para antraceno.
- Figura 4.6.** Equipo TGA/DSC marca TA Instruments modelo SDT Q600.
- Figura 4.7.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para fenantreno.
- Figura 4.8.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para pireno.
- Figura 5.1.** Estructuras optimizadas para los anhídridos: a) TMA, b) 3NFA, c) 4NFA y f) 4MFA, y para los diácidos: e) TMAac, f) 3NFAac, g) 4NFAac y h) 4MFAac.
- Figura 5.2.** Conformaciones del anhídrido TMA: a) Confórmero Z y b) Confórmero E.
- Figura 5.3.** Curvas de capacidad calorífica en fase gaseosa en función de la temperatura para los anhídridos en estudio.
- Figura 5.4.** Curvas de capacidad calorífica en fase gaseosa en función de la temperatura para los diácidos en estudio.
- Figura 6.1.** Estructura optimizada por G4 para los anhídridos: a) 3NFA, b) 4NFA y c) 4MFA.
- Figura 6.2.** Curvas de capacidad calorífica en función de la temperatura para los anhídridos en estudio.
- Figura 6.3.** Espectro FT-IR para el TMA.
- Figura 6.4.** Espectro FT-IR para a) 3NFA y b) 4NFA.
- Figura 6.5.** Espectro FT-IR para 4MFA.
- Figura 6.6.** Curvas de capacidad calorífica en fase cristalina en función de la temperatura para los diácidos en estudio.
- Figura 6.7.** Espectro FT-IR para el TMAac.
- Figura 6.8.** Espectro FT-IR para a) 3NFAac y b) 4NFAac.
- Figura 6.9.** Espectro FT-IR para 4MFAac.
- Figura 6.10.** Incrementos entálpicos de formación,  $\Delta\Delta_f H^\circ_m$  (cr), en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre los anhídridos.
- Figura 6.11.** Incrementos entálpicos de formación,  $\Delta\Delta_f H^\circ_m$  (cr), en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre los diácidos.
- Figura 6.12.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el anhídrido TMA.
- Figura 6.13.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el anhídrido 3NFA.
- Figura 6.14.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el anhídrido 4NFA.
- Figura 6.15.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el anhídrido 4MFA.
- Figura 6.16.** Termogramas característicos para el diácido: a) TMAac, b) 3NFAac, c) 4NFAac y d) 4MFAac.
- Figura 6.17.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el TMAac.
- Figura 6.18.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el 3NFAac.
- Figura 6.19.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el 4NFAac.

**Figura 6.20.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el 4MFAac.

**Figura 6.21.** Incrementos entálpicos de combustión en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre los anhídridos.

**Figura 6.22.** Incrementos entálpicos de combustión en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre los diácidos.

**Figura 6.23.** Incrementos entálpicos, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para los anhídridos y diácidos en la posición 4.

**Figura 6.24.** Incrementos entálpicos en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para los anhídridos y diácidos en fase gaseosa en la posición 3.

**Figura 6.25.** Entalpía de isomerización, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para los anhídridos y los diácidos.

**Figura 6.26.** Reacción de deshidratación de diácidos.

**Figura 6.27.** Conversión para la reacción de deshidratación del TMAac.

**Figura 6.28.** Conversión para la reacción de deshidratación del 3NFAac.

**Figura 6.29.** Conversión para la reacción de deshidratación del 4NFAac.

**Figura 6.30.** Conversión para la reacción de deshidratación del 4MFAac.

## ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1.1.** Derivados del anhídrido y del ácido ftálico.
- Tabla 3.1.** Resultados de los experimentos de calibración del sistema de combustión isoperibólico de bomba estática a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.
- Tabla 3.2.** Resultados de los experimentos de combustión de acetanilida ( $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).
- Tabla 4.1.** Medidas del orificio de efusión.
- Tabla 4.2.** Resultados de los experimentos de efusión de Knudsen del ácido benzoico.
- Tabla 4.3.** Resultados de los experimentos de efusión de Knudsen del ferroceno.
- Tabla 4.4.** Resultados de los experimentos de efusión de Knudsen del antraceno.
- Tabla 4.5.** Entalpías de sublimación a la temperatura promedio y a  $T = 298.15$  K
- Tabla 4.6.** Experimentos de vaporización para fenantreno por TGA/DSC.
- Tabla 4.7.** Experimentos de vaporización para pireno por TGA/DSC.
- Tabla 4.8.** Entalpía de sublimación para fenantreno y pireno a  $T = 298.15$  K.
- Tabla 5.1.** Energías calculadas a partir del método MP2 (full) y base 6-31G (3df, 2p).
- Tabla 5.2.** Energías calculadas a 0 K a partir de la teoría Gn, para los átomos y compuestos de referencia.
- Tabla 5.3.** Entalpía de formación en fase gaseosa corregidas a  $T = 298.15$  K.
- Tabla 5.4.** Energías calculadas a 0 K para los compuestos estudiados a partir de la teoría Gn.
- Tabla 5.5.** Entalpía de formación en fase gaseosa de los compuestos de estudio, corregidas a  $T = 298.15$  K.
- Tabla 5.6.** Entalpías de formación en fase gaseosa calculadas con la teoría Gn para los anhídridos en estudio, mediante reacciones isodésmicas.
- Tabla 5.7.** Entalpías de formación en fase gaseosa calculadas con la teoría Gn para los diácidos en estudio, mediante reacciones isodésmicas.
- Tabla 5.8.** Resultados de  $C_{p,m}(g)$  de los anhídridos.
- Tabla 5.9.** Resultados de  $C_{p,m}(g)$  de los diácidos.
- Tabla 6.1.** Resultados de los experimentos de fusión para el TMA.
- Tabla 6.2.** Resultados de los experimentos de fusión para el 3NFA.
- Tabla 6.3.** Resultados de los experimentos de fusión para el 4NFA.
- Tabla 6.4.** Resultados de los experimentos de fusión para el 4MFA.
- Tabla 6.5.** Resultados de los experimentos de fusión para el TMAac.
- Tabla 6.6.** Resultados de los experimentos de fusión para el 3NFAac.
- Tabla 6.7.** Resultados de los experimentos de fusión para el 4NFAac.

- Tabla 6.8.** Resultados de los experimentos de fusión para el 4MFAac.
- Tabla 6.9.** Resultados de  $C_{p,m}$  para los anhídridos.
- Tabla 6.10.** Resultados de  $C_{p,m}(cr)$  para los diácidos.
- Tabla 6.11.** Resultados de los experimentos de combustión de TMA ( $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).
- Tabla 6.12.** Resultados de los experimentos de combustión de 3NFA ( $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).
- Tabla 6.13.** Resultados de los experimentos de combustión de 4NFA ( $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).
- Tabla 6.14.** Resultados de los experimentos de combustión de 4MFA ( $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).
- Tabla 6.15.** Resultados de los experimentos de combustión de TMAac ( $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).
- Tabla 6.16.** Resultados de los experimentos de combustión de 3NFAac ( $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).
- Tabla 6.17.** Resultados de los experimentos de combustión de 4NFAac ( $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).
- Tabla 6.18.** Resultados de los experimentos de combustión de 4MFAac ( $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).
- Tabla 6.19.** Entalpía molar estándar de combustión experimental.
- Tabla 6.20.** Entalpía estándar de combustión y entalpía estándar de formación en fase cristalina para los anhídridos y los diácidos a  $T = 298.15$  K y  $p^\circ = 0.1$  MPa.
- Tabla 6.21.** Valores de los incrementos entálpicos de formación en fase cristalina.
- Tabla 6.22.** Entalpía de fusión y la entalpía estándar de formación en fase condensada entre los isómeros.
- Tabla 6.23.** Resultados de los experimentos de effusion de Knudsen para el TMA.
- Tabla 6.24.** Resultados de los experimentos de effusion de Knudsen para el 3NFA.
- Tabla 6.25.** Resultados de los experimentos de effusion de Knudsen para el 4NFA.
- Tabla 6.26.** Resultados de los experimentos de effusion de Knudsen para el 4MFA.
- Tabla 6.27.** Entalpías de sublimación, a la temperatura promedio y a  $T = 298.15$  K de los anhídridos en estudio.
- Tabla 6.28.** Experimentos de vaporización para TMAac por TGA/DSC.
- Tabla 6.29.** Entalpía de sublimación para TMAac a  $T = 298.15$  K.
- Tabla 6.30.** Experimentos de sublimación para el 3NFAac por TGA/DSC.
- Tabla 6.31.** Experimentos de sublimación para el 4NFAac por TGA/DSC.
- Tabla 6.32.** Experimentos de sublimación para el 4MFAac por TGA/DSC.
- Tabla 6.33.** Entalpías de sublimación, a la temperatura promedio y a  $T = 298.15$  K.
- Tabla 6.34.** Comparación entre la entalpía de combustión estimada y la entalpía estándar de combustión experimental.
- Tabla 6.35.** Entalpías estándar molares formación y de sublimación a  $T = 298.15$  K para los anhídridos y los diácidos estudiados.

- Tabla 6.36.** Comparación entre las entalpías estándar molares de formación en fase gaseosa experimentales y estimadas por entalpías de enlace, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Tabla 6.37.** Comparación entre las entalpías de formación en fase gaseosa experimentales con las calculadas por la teoría Gn para los compuestos estudiados.
- Tabla 6.38.** Valores de los incrementos entálpicos de formación en fase gaseosa.
- Tabla 6.39.** Entropías absolutas, entalpías de formación, entropías de formación y energías de Gibbs de formación para los ocho compuestos en estudio a  $T = 298.15 \text{ K}$  ( $p^\circ = 0.1\text{MPa}$ ).
- Tabla 6.40.** Constante de equilibrio y conversión en función de la temperatura para la reacción:  
 $\text{TMAac (g)} \leftrightarrow \text{TMA (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$
- Tabla 6.41.** Constante de equilibrio y conversión en función de la temperatura para la reacción:  
 $3\text{NFAac (g)} \leftrightarrow 3\text{NFA (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$
- Tabla 6.42.** Constante de equilibrio y conversión en función de la temperatura para la reacción:  
 $4\text{NFAac (g)} \leftrightarrow 4\text{NFA (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$
- Tabla 6.43.** Constante de equilibrio y conversión en función de la temperatura para la reacción:  
 $4\text{MFAac (g)} \leftrightarrow 4\text{MFA (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$



## INTRODUCCIÓN

La energía mueve a la sociedad. Los avances económicos y tecnológicos incomparables del mundo civilizado, están directamente relacionados con el aumento de la cantidad de energía disponible para llevar a cabo las diversas tareas que anteriormente eran realizadas mediante el esfuerzo muscular del hombre. La disponibilidad de bienes y servicios y la producción industrial en general tienen que ver con el consumo de energía per cápita.

Existen diferentes formas de energía y diferentes formas o mecanismos de transferirla: la energía eléctrica, nuclear, la energía almacenada en un fotón o cuanto de luz, la energía química de un combustible, el trabajo de fricción de un bloque que se desliza sobre un plano, el calor desprendido en una reacción exotérmica y muchas otras, todas estas formas caen en el campo del análisis termodinámico.

La mayor parte de los procesos químicos van acompañados de un desprendimiento o absorción de energía, que se puede medir. Se deduce del primer principio de la termodinámica, que en una reacción química por ejemplo, el cambio de energía es proporcional a la cantidad de sustancia que interviene en la reacción, también depende del estado físico de los reactivos y productos, pero es independiente del camino por el que la reacción evoluciona. En el siglo XVIII fue fundada la Termoquímica por Black, Lavoisier y Laplace,<sup>1</sup> tiempo en el cual la teoría molecular de la materia era objeto de gran controversia. A finales del siglo XVIII, la mayoría de los científicos aceptaban la teoría del calórico, y se creía que la cantidad total de calórico se conservaba en todos los procesos. En 1842, Julius Meyer, observó que la comida consumida por el organismo se emplea en parte para producir el calor que mantiene la temperatura del cuerpo y en parte para realizar el trabajo mecánico por el organismo. La naturaleza del calor no fue bien entendida sino hasta aproximadamente 1840, cuando James Joule demostró que los cambios que tienen lugar al calentar una sustancia, también se pueden producir al realizar un trabajo mecánico, sin transferencia de calor. Así el calor y el trabajo son dos formas de transferencia de energía y la termoquímica se puede definir como la rama de la termodinámica que se encarga del estudio de los intercambios de energía en forma de calor que acompañan a las reacciones químicas y los cambios de fase.<sup>2</sup>

Las propiedades termoquímicas, como son capacidades caloríficas, energías y entalpías de formación estándar y temperaturas y entalpías de transiciones de fase, son la base para estudiar las energías de las reacciones químicas y 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 dichas propiedades.



En el área de polímeros, por ejemplo, las entalpías de formación estándar de monómeros se utilizan para calcular las energías de polimerización, así también son valores que sirven para predecir la factibilidad de nuevas rutas en la síntesis de polímeros.<sup>3</sup> Además, en principio, permiten tener un mejor entendimiento de propiedades estructurales tanto de los mismos monómeros como de los polímeros, esto es como su tacticidad y cristalinidad.<sup>4</sup> En procesos industriales estas propiedades, junto con otras propiedades termodinámicas, cinéticas y de fenómenos de transporte, son imprescindibles para poder diseñar, por ejemplo, reactores de polimerización y equipo variado para el proceso.

Las propiedades termoquímicas de compuestos puros se pueden determinar experimentalmente por métodos calorimétricos hasta con una precisión del 99.999%. Sin embargo, aun cuando se dispone de valores experimentales para muchas sustancias, es una tarea imposible determinar las propiedades experimentales de todos los compuestos de interés.<sup>5</sup>

Por esta razón, en varios laboratorios del mundo, y entre ellos en el laboratorio de termoquímica de la BUAP, se estudian experimentalmente familias de compuestos que permitan determinar, por ejemplo, las contribuciones energéticas al introducir ciertos grupos funcionales en una estructura química base. Tales aportaciones de datos experimentales ayudarán a que posteriormente se puedan estimar propiedades de compuestos pertenecientes a una familia por contribuciones de grupo con un error despreciable. Al mismo tiempo también es posible realizar cálculos teóricos, basados en mecánica cuántica, que al compararlos con los resultados experimentales permiten elegir el método teórico más adecuado en el cálculo de las propiedades de un grupo específico de compuestos.

En el presente trabajo se determinaron experimentalmente las propiedades termoquímicas: capacidad calorífica, entalpías de combustión, entalpías y entropías de cambio de fase, de dos grupos de compuestos: derivados del anhídrido y del ácido ftálico. Algunos de ellos ya son utilizados como monómeros y otros tienen el potencial para funcionar como tales. Con los valores experimentales obtenidos fue posible calcular las entalpías de formación en condiciones estándar en fase condensada y gaseosa de cada compuesto.

Debido a que experimentalmente los ácidos ftálicos se pueden descomponer en sus anhídridos respectivos, a partir de las propiedades termodinámicas obtenidas, se calcularon las constantes de equilibrio y la conversión máxima posible, como función de la temperatura, para tales reacciones en fase gaseosa.



## OBJETIVOS

### Objetivo general

Determinar las entalpías de formación en fase cristalina y en fase gaseosa de compuestos derivados de anhídridos y de ácidos ftálicos.

### Objetivos Particulares

- Determinar experimentalmente la pureza molar ( $x_{\text{cpd}}$ ), capacidad calorífica ( $C_{p,m}$ ), temperatura de fusión ( $T_{\text{fus}}$ ), Entalpía de fusión ( $\Delta_{\text{fus}}H_m$ ), y entalpías de sublimación  $\Delta_{\text{sub}}H_m$  de los compuestos a estudiar.
- Obtener valores experimentales de energía molar estándar de combustión ( $\Delta_c U_m^\circ$ ) a través de calorimetría de combustión de bomba estática de los compuestos a estudiar.
- Calcular las entalpías molares estándar de combustión ( $\Delta_c H_m^\circ$ ) y formación ( $\Delta_f H_m^\circ$ ) en fase cristalina y a 298.15 K, a partir de los valores experimentales de energía molar estándar de los compuestos antes mencionados.
- Calcular las entalpías molares estándar de formación ( $\Delta_f H_m^\circ$ ) en fase gaseosa y a 298.15 K, a partir de los valores experimentales de entalpía de sublimación ( $\Delta_{\text{sub}}H_m$ ) y/o vaporización ( $\Delta_{\text{vap}}H_m$ ), obtenidos mediante las técnica de efusión de Knudsen y Termogravimetría.
- Calcular mediante las teorías Gaussian-n, a las entalpías de formación en fase gaseosa en base a reacciones de atomización e isodésmicas.
- A partir de los valores calculados de las entalpías molares estándar de formación en fase cristalina y gaseosa de los compuestos derivados del anhídrido y ácido ftálico, correlacionar los valores obtenidos con su estructura molecular haciendo uso de esquemas de incrementos entálpicos.
- Con los valores obtenidos de las propiedades molares estándar de formación en fase gaseosa de los compuestos, obtener las constantes de equilibrio y el grado de conversión como función de la temperatura, de las reacciones de deshidratación de los diácidos para formar los respectivos anhídridos.

## 1. ANTECEDENTES

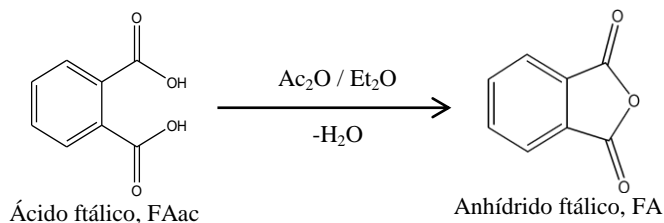
### 1.1 Ácido y anhídrido ftálico

Los ácidos dicarboxílicos del benceno,  $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$  existen como tres isómeros (Figura 1.1) y difieren por la posición de los grupos  $\text{-COOH}$  en el anillo, que pueden encontrarse en posiciones *o*-, *m*-, y *p*-.



**Figura 1.1.** Ftalátos dicarboxílicos.

El ácido ftálico (FAac), ácido 1,2-dicarboxilobenceno, tiene los dos grupos carboxílicos en posición orto. Cuando este ácido se calienta bajo ciertas condiciones de reacción en presencia de anhídrido acético y éter dietílico, se deshidrata formando el anhídrido ftálico, (FA), 1,3-isobenzofurandiona, de acuerdo a la reacción de la Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Anhídrido formado a partir de un diácido.

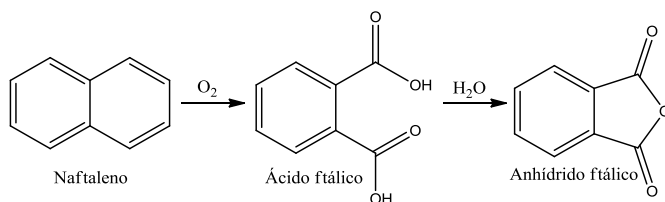
Estos dos compuestos son petroquímicos de segunda generación que se utilizan extensivamente como monómeros o precursores de ellos, para la preparación de polímeros de ingeniería, tales como poliésteres, poliamidas, poliimidias, poliamida-imidas y polieterimidias.<sup>6-11</sup> Las propiedades de estos materiales están determinadas por su estructura química, morfología y orientación molecular, que dependen principalmente de la estructura de cada monómero.<sup>12-14</sup> Por otro lado, estos compuestos son materia prima para la obtención de ftalocianinas, metalftalocianinas y análogos desde la década de 1930, las cuales pueden utilizarse como catalizadores, aparatos fotovoltaicos, sensores químicos o pantallas ópticas;<sup>15,16</sup> también son precursores de ftalimidias, las cuales constituyen un importante grupo de compuestos con diversas aplicaciones.<sup>17</sup>



A pesar de que muchos procesos en los que se utilizan FA y FAac y derivados de ellos, ya están establecidos, estos compuestos y sus derivados se siguen estudiando ampliamente debido a sus características químicas y estructurales, que permiten por ejemplo, el diseño de arquitecturas supramoleculares.<sup>18, 19</sup> Este tipo de arquitecturas se pueden obtener cuando se utilizan compuestos con la capacidad de formar interacciones intermoleculares fuertes colectivas y no covalentes, tales como, enlaces de hidrógeno intermoleculares que permiten un auto-ensamblaje debido a su alta resistencia relativa y direccionalidad. Además, estas arquitecturas se pueden modificar al introducir en las estructuras diversos sustituyentes con características electrodonadoras o aceptoras.

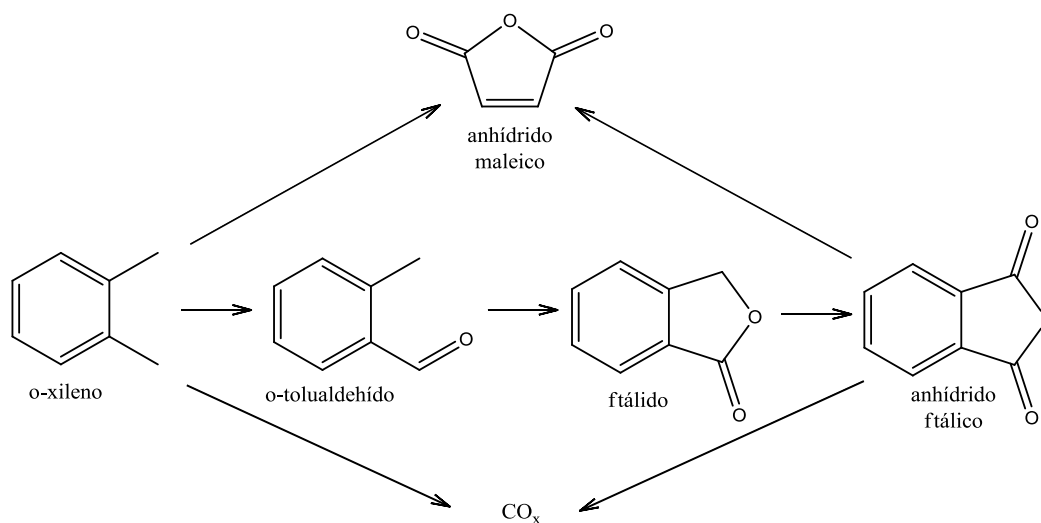
## 1.2 Síntesis y obtención del anhídrido y ácido ftálico.

La producción del FA ha sido continua desde 1872 cuando la empresa química BASF desarrolló el proceso de oxidación parcial del naftaleno usando aire como oxidante en presencia de un catalizador.<sup>20</sup> En esta reacción se destruye uno de los dos anillos del naftaleno dando lugar a la formación de los grupos ácido, -COOH (Figura 1.3) y posteriormente al anhídrido.



**Figura 1.3.** Oxidación del naftaleno.

El FA fue el primer anhídrido de un ácido dicarboxílico en ser usado comercialmente y su importancia es comparable con la del ácido acético. Hasta 1960, el FA se estuvo produciendo exclusivamente del naftaleno, pero debido a la alta demanda se empezaron a explorar diversas alternativas como materia prima. A finales de 1961 se empezaron a usar otros hidrocarburos aromáticos como alquilnaftalenos,<sup>21</sup> antraceno,<sup>22</sup> fenantreno, fluoreno, criseno,<sup>23</sup> tetralina el orto-xileno (*o*-xileno).<sup>22</sup> Este último compuesto, el cual es un producto de primera generación del petróleo, es el de mayor uso para la obtención de los compuestos ftálicos. Todas estas reacciones de obtención han sido efectuadas utilizando diversos catalizadores, buscando mejorar la selectividad y rendimiento. En la Figura 1.4, se muestran diversos pasos que se han propuesto por investigadores para llevar a cabo la producción de FA vía *o*-xileno.<sup>24</sup>

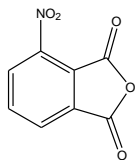
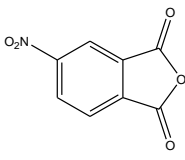
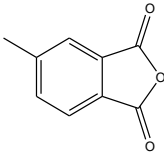
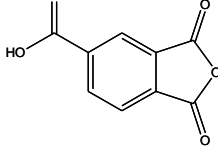
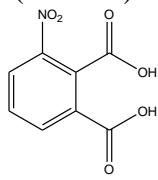
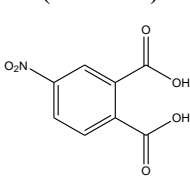
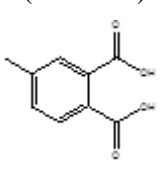
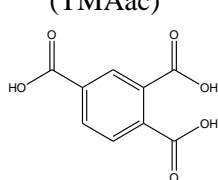


**Figura 1.4.** Pasos de reacción para obtener anhídrido ftálico.

### 1.3 Derivados del anhídrido y ácido ftálico.

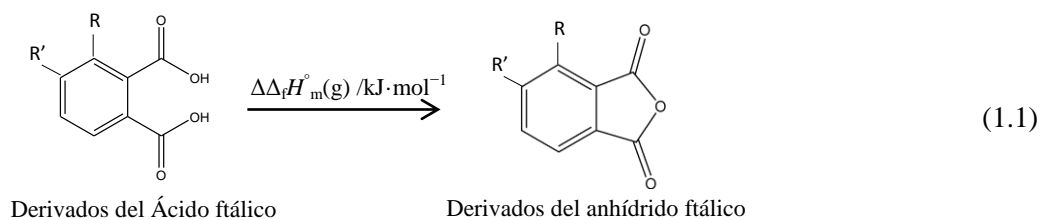
La Tabla 1.1 muestra las dos series de compuestos que fueron estudiadas, una de derivados del FA y otra del FAac. Seis compuestos, anhídridos y ácidos, tienen los sustituyentes carboxilo, metilo y nitro en la posición 4 y dos más, un anhídrido y un ácido, tienen al grupo nitro en la posición 3.

**Tabla 1.1. Derivados del anhídrido y del ácido ftálico.**

<b>ANHÍDRIDOS</b>			
<b>3-nitroftálico</b> (3NFA) 	<b>4-nitroftálico</b> (4NFA) 	<b>4-metilftálico</b> (4MFA) 	<b>trimelítico</b> (TMA) 
<b>DIÁCIDOS</b>			
<b>3-nitroftálico</b> (3NFAac) 	<b>4-nitroftálico</b> (4NFAac) 	<b>4-metilftálico</b> (4MFAac) 	<b>trimelítico</b> (TMAac) 

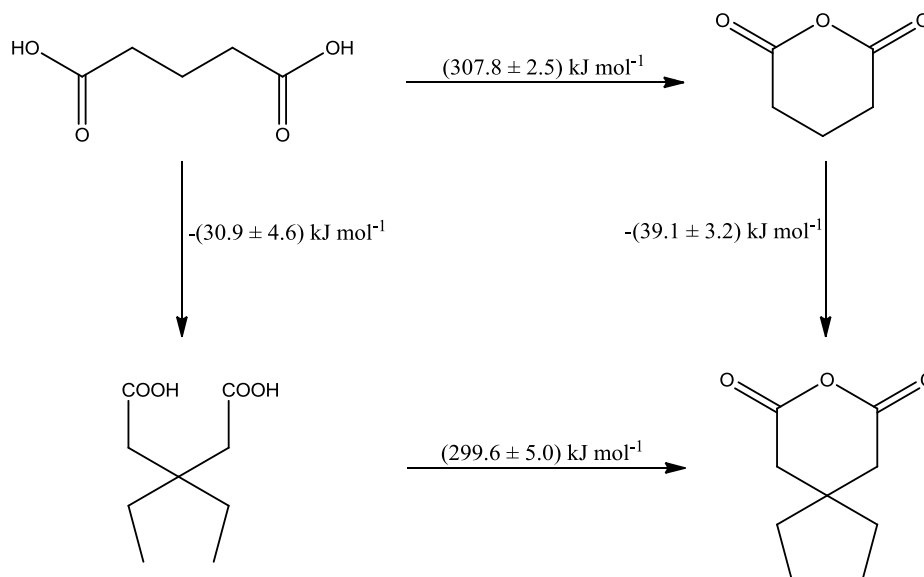
\*Las siglas utilizadas están basadas en la nomenclatura en inglés.

Una de las finalidades de este estudio termoquímico, experimental y teórico, fue determinar los valores de los incrementos entálpicos y entrópicos correspondientes al proceso:



Los valores de estos incrementos hacen posible explicar la estabilidad relativa que proporciona un sustituyente sobre la estructura química base del ácido y del anhídrido ftálico.

Un estudio similar fue realizado por M. Agostinha et al.<sup>25,26</sup> quienes estudiaron al ácido pentanodioico, el 3,3-dietilpentanodioico, el anhídrido glutárico y el anhídrido 3,3-dietil glutárico. Las propiedades termoquímicas que obtuvieron, tales como las capacidades caloríficas, las entalpías de cambio de fase, las entalpías de formación en fase cristalina y gaseosa, permitieron calcular los incrementos entálpicos de la Figura 1.5, los cuales mostraron que, la contribución del grupo anhídrido sobre dos grupos ácidos, presenta un incremento entálpico de (299.6 a 307.8)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y que la contribución de dos grupos etilo sobre el grupo anhídrido va de (-30.9 hasta 39.1)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Figura 1.5.** Esquema de incrementos entálpicos.

De los ocho compuestos se encontraron dos reportes de estudios termoquímicos, uno del anhídrido trimelítico (TMA) y el otro del ácido trimelítico (TMAac).

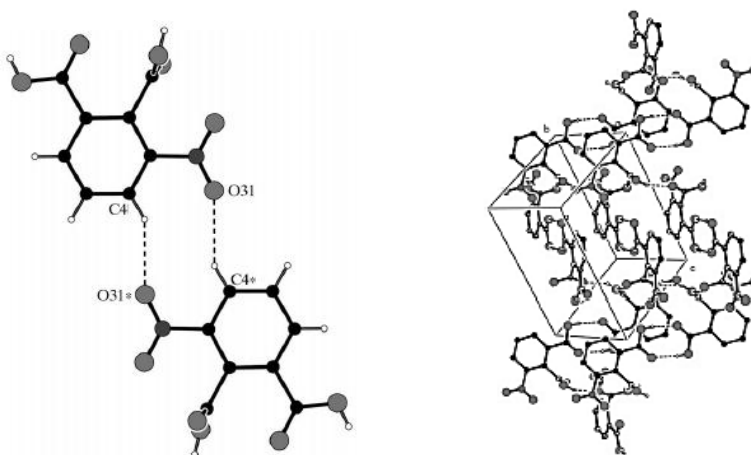
Para el TMA, Vilcu et al.<sup>27</sup> determinaron la energía de combustión de  $\Delta_c U_m = -3169.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y su entalpía de formación en fase cristalina de  $-(944.4 \pm 34.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Estos resultados fueron obtenidos a partir de cinco experimentos utilizando un calorímetro adiabático con oxígeno al 98.5% de pureza, sin embargo, no mencionan haber realizado correcciones de Washburn. También obtuvieron la entalpía de sublimación,  $133.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y la de formación en fase gaseosa de  $811.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Para el TMAac, Yukhno et al.<sup>28</sup> reportaron la energía y la entalpía molar estándar de combustión y la entalpía molar estándar de formación en fase cristalina como:  $\Delta_c U_m^\circ(\text{cr}) = -(3223.65 \pm 0.79) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}) = -(3219.92 \pm 0.79) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}) = -(1179.18 \pm 0.79) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente.

Se exponen a continuación los antecedentes de importancia para los estudios termoquímicos, como son los reportes de estudios cristalográficos y aplicaciones de algunos de los compuestos estudiados.

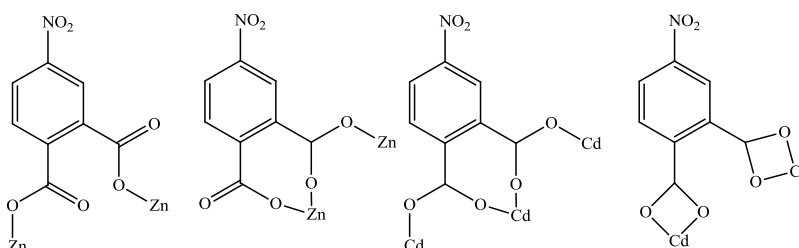
### 1.3.1 Anhídridos y ácidos nitroftálicos.

Para los compuestos con sustituyente nitro, 3NFA, 4NFA y 4NFAac, no existen referencias bibliográficas de su estructura cristalina. Glidewell et al.<sup>29</sup> determinaron el sistema monoclinico para el diácido 3NFAac, con fórmula empírica de  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_6$  y densidad de  $1.74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . La Figura 1.6, indica que el grupo carboxilo central se encuentra en posición casi ortogonal al plano del anillo aromático, mientras que los otros dos sustituyentes son coplanares al mismo. Ambos grupos carboxílicos se enlazan por puentes de hidrógeno con sus moléculas vecinas formando dímeros, mientras que el átomo de hidrógeno de C4 se enlaza por puente al grupo nitro O31.



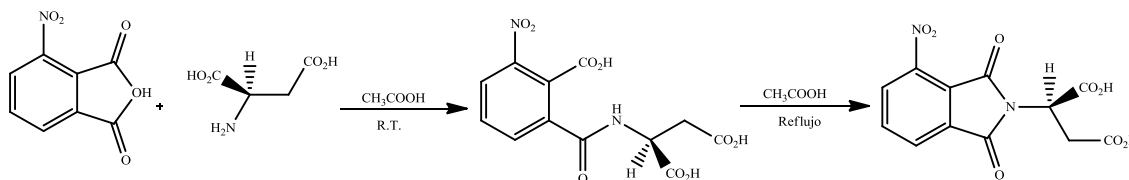
**Figura 1.6.** Estructura cristalina del diácido 3NFAac.

Howell et al.<sup>30</sup> estudiaron en el 2011 por infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear (RMN<sup>1</sup>H y RMN<sup>13</sup>C), espectroscopía de masas (MS), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA), algunas propiedades estructurales y térmicas del anhídrido y del ácido 4-nitroftálico (4NFAy 4NFAac). El punto de fusión publicado para cada molécula fue de 121 °C y 172 °C respectivamente. Algunas de sus aplicaciones se concentran en los polímeros de coordinación (CP), Figura 1.7, los cuales a través del anclaje de iones metálicos o grupos polinucleares como nodos y ligandos orgánicos como unidades enlazadoras tipo puente, son de interés considerable en muchos campos, tales como almacenamiento y separación de gases, en catálisis, en fotoquímica, en magnetismo, y en química para sensores biológicos.<sup>31</sup>



**Figura 1.7.** Polímeros de coordinación, CP.

Otra aplicación, es que el 3NFA se utilice como precursor (Figura 1.8) en la síntesis de un monómero durante la reacción de condensación con ácido L-aspártico, en presencia de una disolución de ácido acético a reflujo.<sup>32</sup>

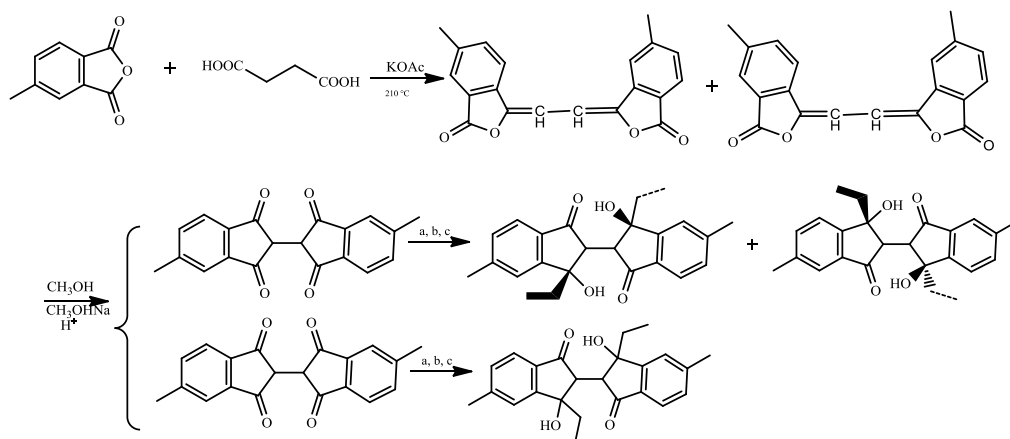


**Figura 1.8.** Síntesis del monómero ácido 2-(4-Nitro-1,3-dioxoisindolin-2-il) succínico.

### 1.3.2 Anhídrido y ácido 4- metilftálico.

Los compuestos 4MFA y 4MFAac, no cuentan con estudios cristalográficos ni termoquímicos. Estos compuestos tienen un grupo metilo el cual, por efecto inductivo, cede su densidad electrónica al anillo aromático. Esta condición apunta a que se dé una mayor estabilidad respecto a los compuestos con grupo funcional nitro.<sup>33</sup> Existen algunos estudios, como los de Ribeiro et al.<sup>34</sup> los que abordan la influencia del grupo metilo sobre la estabilidad relativa y el comportamiento conformacional de las metilpiperidinas.

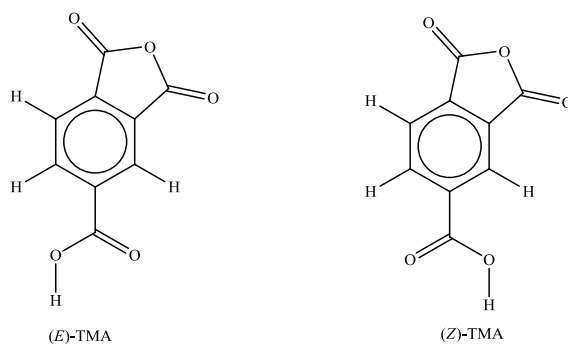
En relación a sus aplicaciones hay estudios como el de Yong Chen et al.<sup>35</sup> quienes desarrollaron la síntesis de compuestos con efecto fotocromico en base a 4MFA, Figura 1.9.



**Figura 1.9.** Síntesis con base al anhídrido 4MFA.

### 1.3.3 Anhídrido y ácido trimelítico.

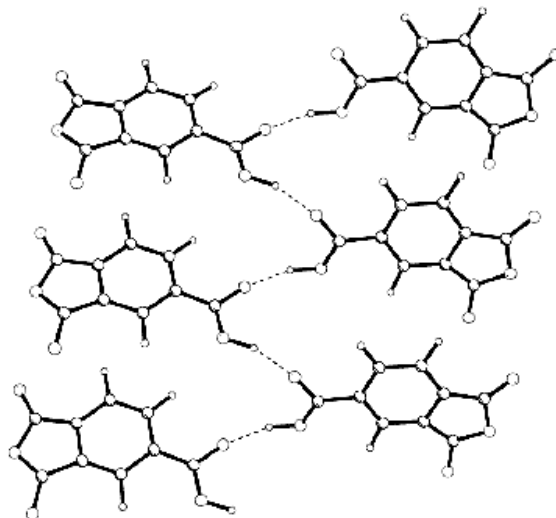
Tanto para el TMA como para su diácido TMAac existen referencias bibliográficas las cuales exponen sus datos cristalográficos. Kaduk et al.<sup>36</sup> obtuvieron la estructura cristalina del TMA cuyo sistema fue ortorrómbico, con fórmula empírica de  $C_9H_5O_4$  y con una densidad de  $1.596 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Cabe mencionar que en esta fase predomina el conformero *Z* y en solución con dimetilformamida como disolvente el conformero *E*, Figura 1.10.



**Figura 1.10.** Conformaciones del TMA.

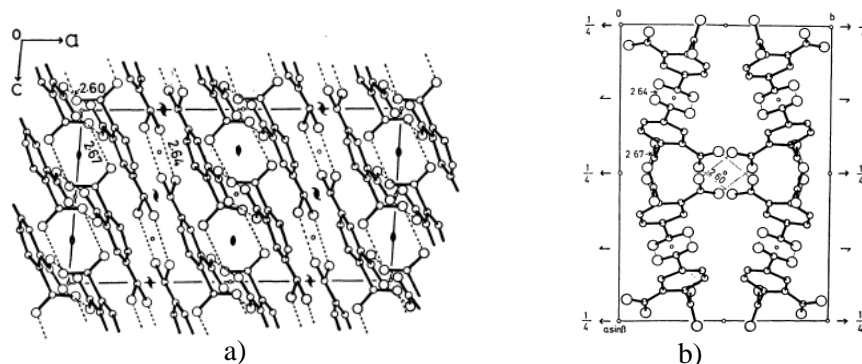
Las dos conformaciones de mínima energía de la molécula de TMA las obtuvieron mediante la rotación del grupo carboxilo desde  $0^\circ$  hasta  $180^\circ$ , utilizando el programa Gaussian92 con los métodos HF y MP2, y la base 3-21G.

También encontraron que la estructura cristalina de TMA no presenta dímeros mediante enlaces de hidrógeno, Figura 1.11.



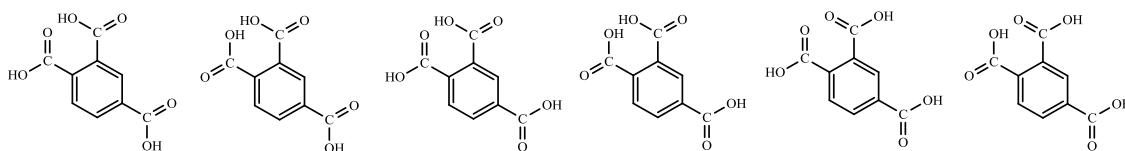
**Figura 1.11.** Enlaces de hidrógeno en la estructura cristalina para TMA.

Takusagawa et al.<sup>37</sup> determinaron por difracción de rayos X que el sistema cristalino del TMAac es monoclinico ( $C_9H_6O_6$  y con densidad de  $1.58 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Tal como se observa en la Figura 1.12, no hay fuerzas intramoleculares por puente de hidrógeno entre los grupos carboxilos adyacentes, uno de ellos presenta un giro que hace que se encuentre fuera del plano respecto al anillo aromático, reduciéndose la repulsión entre los átomos de oxígeno.



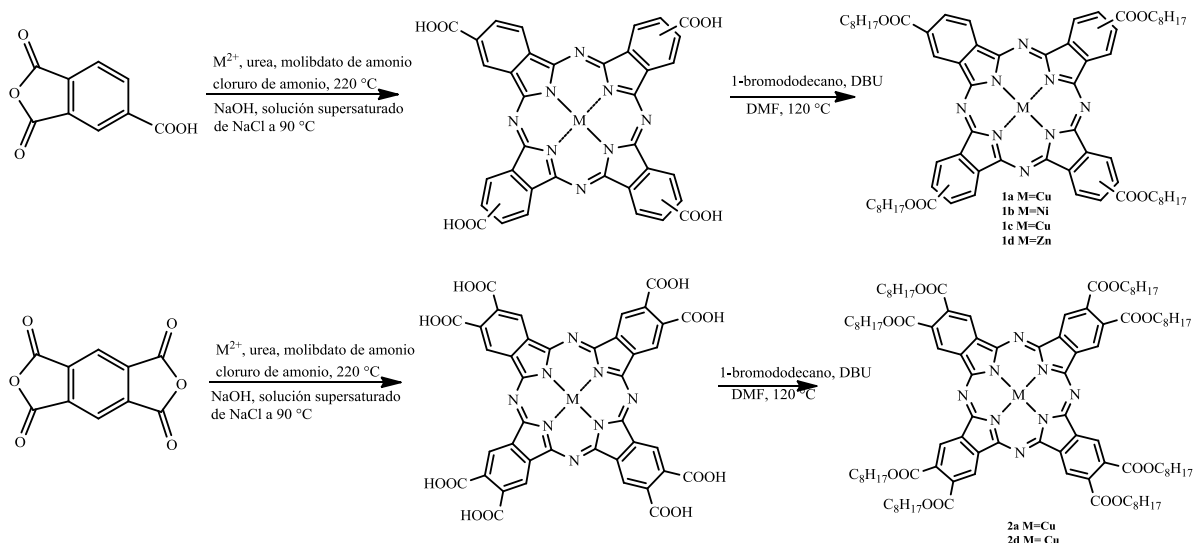
**Figura 1.12.** Estructura cristalina del TMAac vista desde arriba: a) por el eje “b” b) por el eje “c”.

Markovic et al.<sup>38</sup> determinaron las seis conformaciones de mínima energía de la molécula de TMAac, Figura 1.13, mediante la rotación de los grupos carboxilos desde  $-180^\circ$  hasta  $180^\circ$  en intervalos de  $10^\circ$ , utilizaron el programa MOPAC 2000 para optimizar la geometría de cada rotámero con el método semiempírico AM1 (Austin Model 1).



**Figura 1.13.** Conformaciones de mínima energía para el diácido TMAac.

Desde hace varias décadas, se sabe que el anhídrido trimelítico es uno de los derivados del anhídrido ftálico más utilizado en la producción de diversos tipos de polímeros<sup>39</sup> así como en la obtención de varios tipos de compuestos tales como las ftalocianinas. Las investigaciones sobre el uso de TMA continúan vigentes ya que los materiales derivados de él, presentan un alto potencial en sus aplicaciones para diversas áreas; por ejemplo, Ming Bai. et al.,<sup>40</sup> han propuesto síntesis de ftalocianinas de nueva generación, Figura 1.14, las cuales han sido utilizadas para acomplejar metales o también recientemente Mallakpour et al.<sup>41</sup> ha utilizado el TMAac en la obtención de compositos con nanotubos de carbono.



**Figura 1.14.** Ftalocianinas de nueva generación.



## 2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

### 2.1 Antecedentes.

Las energías de cambio de fase del estado sólido a líquido,  $\Delta_{\text{fus}}H$ , del líquido a gas,  $\Delta_{\text{vap}}H$ , o del sólido a gas,  $\Delta_{\text{sub}}H$ , y algunas entalpías de reacción, pueden ser estudiadas con técnicas de análisis térmico las cuales consisten en medir alguna propiedad en función de la temperatura.<sup>42</sup>

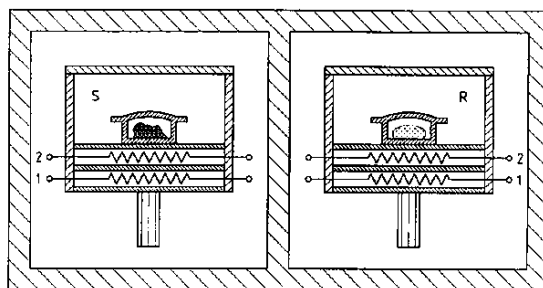
Una de las técnicas de análisis térmico es la Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, en la que se mide la cantidad de calor por unidad de tiempo,  $dq_p/dt$ , necesario para mantener una muestra y una referencia a la misma temperatura. Esta cantidad de energía transferida depende de la capacidad calorífica de la muestra y de la velocidad de calentamiento programada, lo anterior se puede expresar por la ecuación 2.1.

$$\frac{dq_p}{dt} = \frac{dH}{dt} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{dT}{dt} = C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (2.1)$$

de donde  $dT/dt$ , es la velocidad de calentamiento y  $(\partial H/\partial T)_p$  representa la capacidad calorífica del compuesto en estudio. A partir de la ecuación 2.1, se obtiene un termograma que representa una proyección gráfica con coordenadas de flujo de energía ( $dH/dT$ ), en función de la temperatura y/o del tiempo.

La técnica está diseñada para determinar la variación de entalpía asociada a diversos procesos, en que, las temperaturas de la muestra y la referencia son controladas independientemente usando elementos calefactores separados. Las temperaturas de la muestra y la referencia se igualan variando la potencia de entrada en los dos hornos, ver Figura 2.1; la energía requerida para hacer esto representa la diferencia del valor de la capacidad calorífica de la muestra con respecto a la referencia, a esto se le conoce como principio de “balance nulo de temperatura”.<sup>43, 44</sup>

Usando la técnica de DSC, se pueden medir propiedades tales como: capacidades caloríficas de sólidos y líquidos, puntos de fusión, transiciones cristalinas, temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), pureza y entalpías de fusión ( $\Delta_{\text{fus}}H$ ) entre otras.



**Figura 2.1.** Diagrama esquemático de un DSC tipo compensación de potencia, donde S señala el comportamiento para la muestra y R el de la referencia. Los números 1 y 2 indican las resistencias de platino que miden la temperatura y suministran la potencia calefactora.

Para la presente investigación se utilizaron dos instrumentos DSC tipo compensación de potencia, un calorímetro modelo DSC 2010 marca TA Instrument y un calorímetro modelo DSC7 marca Perkin Elmer (este último ubicado en el departamento de Química del cinvestav). Estos fueron empleados para determinar la pureza, la temperatura y la entalpía de fusión, así como las capacidades caloríficas de los compuestos estudiados. En la Figura 2.2, se presentan cada uno de los equipos DSC utilizados. Así también se utilizaron las balanzas Mettler Toledo UMX2 ((precisión  $\pm 0.1 \mu\text{g}$ ) y Sartorius 4503 Micro (precisión  $\pm 1.0 \mu\text{g}$ ), respectivamente.



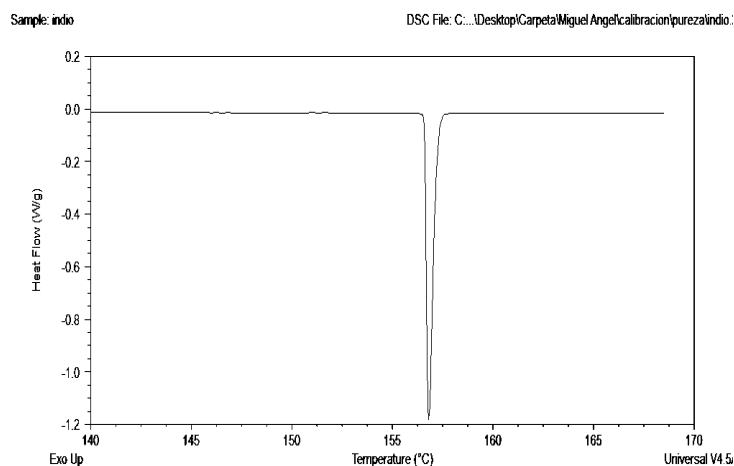
**Figura 2.2.** a) DSC 2010 marca TA Instrument. b) DSC7 marca Perkin Elmer.

## 2.2 Metodología general, calibración DSC.

Con el fin de obtener valores exactos, cada uno de los DSC fueron calibrados en energía y temperatura, para ello se utiliza un material estándar que debe cumplir con las siguientes características: alta pureza, valores conocidos de temperatura y entalpía de fusión, estabilidad química durante la transición y baja presión de vapor.<sup>45</sup>



El estándar de calibración utilizado fue una muestra de indio de pureza certificada con 99.999%, que al fundirse presenta un termograma como el de la Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Gráfico representativo del pico de fusión para indio como material estándar.

La constante de calibración  $K$  la cual está relacionada con la geometría y conductividad térmica del portaceldas<sup>46</sup> se determina con la ecuación 2.2.

$$K = \frac{m\Delta_{\text{fus}}H}{A_c} \quad (2.2)$$

donde  $\Delta_{\text{fus}}H$  es la entalpía de fusión del material estándar,  $m$  su masa y  $A_c$  es el área del termograma de la curva de fusión.

### 2.2.1. Calibración del DSC 2010.

La constante de calibración y la resistencia térmica para la corrección de temperaturas fueron determinadas por la fusión de indio de alta pureza, el cual es un estándar primario que funde a 429.7 K y tiene una  $\Delta_{\text{fus}}H = 28.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .<sup>45</sup>

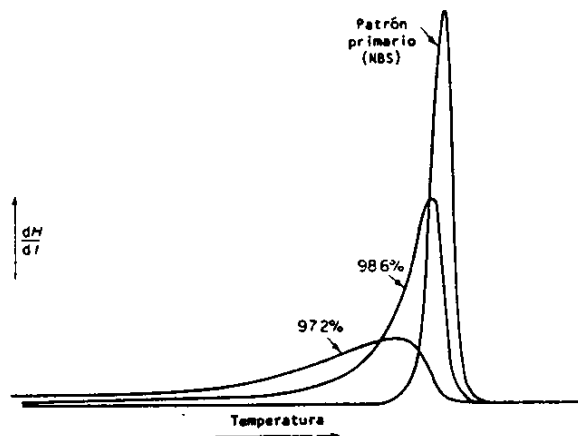
**PROCEDIMIENTO.** Se fija el flujo de nitrógeno a  $70 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . Se establece el método a seguir, esto es, una rampa de calentamiento de  $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de temperatura cercana a los  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta los  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se realiza una corrida sin celdas para calibrar la línea base. Se pesan aproximadamente de 3 a 5 mg del material de referencia en la celda de aluminio, se coloca su tapa y se introduce en la porta celdas del DSC. Una vez obtenido el termograma se determina la constante de calibración, con un valor de 1.1905 y un valor de *onset slope* de  $-17.68 \text{ mW}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ . Y por último se calibra por temperatura, ajustando ésta con la temperatura de fusión del indio.

### 2.2.2. Calibración del DSC7.

PROCEDIMIENTO. Una celda de oro vacía y sellada herméticamente se coloca en el portaceldas de referencia y en el portaceldas para muestra se coloca una celda de oro idéntica pero con aproximadamente 6 mg de indio de alta pureza. Los experimentos se llevan a cabo bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de  $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . El método consistió en un calentamiento rápido hasta  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , se dejó estabilizar por un momento hasta que el flujo de energía sea de 20 mW, posteriormente se efectúa un calentamiento de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . La temperatura de fusión y la entalpía de fusión calculadas por el análisis del termograma obtenido para cada experimento, se cargan al equipo como datos de calibración. Esta metodología es iterativa hasta que la desviación de los valores experimentales con respecto a los recomendados<sup>45</sup> sea mínima, lo cual se logró hasta el quinto experimento donde la  $T_{\text{fus}} = 429.7 \text{ K}$  y la  $\Delta_{\text{fus}}H = 28.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ . Con estos datos cargados, el equipo se considera calibrado.

### 2.3 Pureza, entalpía y temperatura de fusión.

Una pureza elevada para los compuestos de estudio, es de suma importancia para la realización del análisis termoquímico, ya que la presencia de una impureza puede provocar que el intervalo del pico de fusión se amplíe y que el punto de fusión del compuesto con impurezas disminuya a una temperatura  $T_m$  respecto al material infinitamente puro  $T_o$ , Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Efecto de la impureza sobre la forma del pico de fusión y temperatura de fusión.

La disminución del punto de fusión debido a las impurezas presentes en la muestra, según el estudio de propiedades coligativas, se expresa por la ecuación 2.3.

$$(T_o - T_m) = \frac{RT_o T_m x_2}{\Delta_{\text{fus}} H}, \quad (2.3)$$



donde  $x_2$  es la fracción molar de la impureza,  $\Delta_{\text{fus}}H$  es la entalpía de fusión de la muestra,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T_0$  es la temperatura de fusión del componente puro y  $T_m$  es la temperatura de fusión de la muestra.

Si la depresión en el punto de fusión es pequeña  $T_0 \approx T_m$ , se tiene la ecuación 2.4.

$$(T_o - T_m) = \frac{RT_o^2 x_2}{\Delta_{\text{fus}}H} \quad (2.4)$$

La ecuación 2.5 describe la fracción de muestra fundida en un determinado punto del pico de fusión en el termograma:

$$F = \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_s} \quad (2.5)$$

despejando  $T_s$  (temperatura de fusión instantánea de la muestra durante el barrido de temperatura), se obtiene que:

$$T_s = T_0 - \frac{T_0 - T_m}{F} \quad (2.6)$$

Por último, sustituyendo (2.4) en (2.6) se tiene la ecuación de van't Hoff (ec. 2.7), que es la ecuación básica para determinar la pureza por DSC.

$$T_s = T_0 - \frac{RT_o^2 x_2}{\Delta_{\text{fus}}H} \frac{1}{F} \quad (2.7)$$

De la ec. 2.7, si se grafica  $T_s$  contra el inverso de la fracción fundida, se genera la representación de la ecuación de una línea recta, donde la ordenada en el origen es el valor de la temperatura de fusión del compuesto puro,  $T_0$ . Mientras que  $x_2$  podrá calcularse de la pendiente.<sup>47</sup> Del termograma de DSC, la fracción de muestra fundida,  $F$ , a cualquier temperatura se puede determinar a partir de las áreas parciales del pico de fusión, ecuación 2.8

$$F = \frac{A_i}{A_{\text{tot}}} \quad (2.8)$$

de donde  $A_i$  es el área parcial de la curva a la temperatura  $T_s$ , y  $A_{\text{tot}}$  el área total.

La entalpía de fusión para cualquier sustancia, puede ser calculada a través de la ecuación 2.9 siempre y cuando se conozca la constante de calibración.

$$\Delta_{\text{fus}}H = \frac{K \cdot M \cdot A_c}{m} \quad (2.9)$$



donde  $\Delta_{\text{fus}}H$  es la entalpía de fusión molar del compuesto a estudiar,  $M$  es la masa molar,  $m$  es la masa de la muestra y  $A_c$  es el área del termograma de la curva de fusión de la sustancia analizada.

La técnica de DSC en la determinación de la pureza solo puede utilizarse, si el compuesto no se descompone en su temperatura de fusión, si el compuesto con la impureza se comporta como una solución ideal<sup>48</sup> y si no forma disolución sólida, es decir, su relación con la impureza debe ser a través de un diagrama eutéctico simple.

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

Los anhídridos que se adquirieron de Sigma-Aldrich para su estudio fueron: 1,2,4-bencentricarboxílico (TMA) 97%, 3-nitroftálico (3NFA) 98%, 4-nitroftálico (4NFA) 92% y 4-metilftálico (4MFA) 95%. Cada anhídrido fue purificado por recristalizaciones sucesivas en disolución: el TMA y 4MFA en etanol, y el 3NFA y 4NFA en anhídrido acético, logrando incrementar su pureza por arriba del 99%.

Los diácidos, también fueron adquiridos con el mismo proveedor: 1,2,4-bencentricarboxílico (TMAac) 99%, 3-nitroftálico (3NFAac) 99%, 4-nitroftálico (4NFAac) 92% y 4-metilftálico (4MFAac) 99%. Cada diácido se purificó por recristalizaciones sucesivas en disolución: los compuestos TMAac, 3NFAac y 4MFAac en agua, y el 4NFAac en éter etílico, logrando un incremento significativo en la pureza mayor e igual al 99%.

Las purezas de los anhídridos fueron determinadas en el DSC 2010 y de los diácidos en el DSC7. El procedimiento que se siguió para determinar la pureza se describe a continuación:

Se regula el flujo de nitrógeno y se pesa una celda vacía de aluminio (para el caso de los anhídridos) o de oro (para el caso de los diácidos), posteriormente se pesan aproximadamente de 1 a 6 mg de compuesto. Se coloca la celda cerrada herméticamente con el compuesto en el portaceldas de muestra, mientras que en el de referencia se dispone una celda vacía y sellada. El método de calentamiento programado es diferente para cada compuesto, para los anhídridos el flujo de nitrógeno fue de  $70 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  con una velocidad de calentamiento de  $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  y para los diácidos un flujo de nitrógeno de  $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  y una velocidad de calentamiento de  $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Una vez finalizado el experimento se obtiene un termograma característico para el pico de fusión el cual se analiza con el software *TA Universal Analysis* del equipo DSC 210 y con el programa *Pyris* del equipo DSC7 con el fin de determinar la pureza, la temperatura y la entalpía de fusión.



## 2.4 Capacidad calorífica.

La capacidad calorífica es una propiedad macroscópica relacionada con algunas propiedades microscópicas de los compuestos en sus diferentes fases: sólida, líquida y/o gaseosa. Éste parámetro es importante en calorimetría de combustión, ya que nos permite corregir al estado estándar y a la temperatura de 298.15 K, a los valores obtenidos.

La capacidad calorífica se define como el suministro de energía en forma de calor requerido por un sistema para incrementar su temperatura  $T$  de forma infinitesimal.

$$C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_x \quad (2.10)$$

Si una sustancia es calentada a presión constante, la relación entre el incremento de entalpía respecto al de temperatura corresponde a su capacidad calorífica a presión constante,  $C_p$  (ec. 2.11) la cual

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (2.11)$$

es una propiedad que es función de la temperatura y que se relaciona con la capacidad de almacenar energía por parte de un compuesto, debido a su estructura química.<sup>49</sup> En la mayoría de los sólidos y líquidos el modo principal con el que se absorbe energía térmica es a través del aumento en la energía vibracional de los átomos, es decir, vibran constantemente a frecuencias y/o números de onda muy altas. En un modo normal dado, cada núcleo vibra alrededor de su posición de equilibrio a la misma frecuencia que el resto de los núcleos; todos los núcleos vibran en fase, lo que significa que cada núcleo pasa por su posición de equilibrio al mismo tiempo. Sin embargo las amplitudes vibracionales de los diferentes núcleos pueden ser diferentes. Una molécula tiene  $3N - 6$  ó  $3N - 5$  modos normales, dependiendo de si es no lineal o lineal respectivamente.<sup>50</sup>

En el presente trabajo, la determinación de la capacidad calorífica a presión constante se realizó para sustancias sólidas con dos tipos de calorímetros y métodos. Con el DSC 2010 de TA Instrument se aplicó el procedimiento clásico de los tres pasos, y con el DSC7 de Perkin Elmer el método absoluto de los dos pasos.<sup>51-53</sup>

### 2.4.1 Determinación de la capacidad calorífica: Método clásico de los tres pasos.

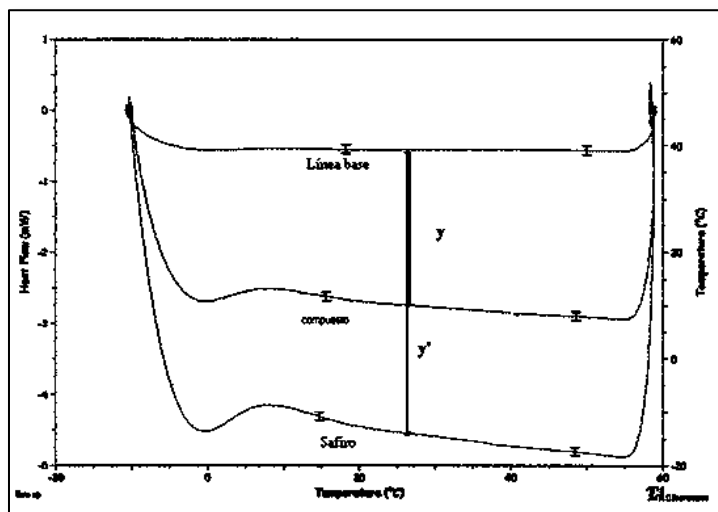
Los tres pasos, se refieren a tres periodos de calentamiento a la misma velocidad y bajo las mismas condiciones (un periodo isotérmico inicial con tiempo programado, un periodo de calentamiento a una velocidad constante y finalmente otro periodo isotérmico con la misma duración que el primero).

LÍNEA BASE. Primer periodo de calentamiento que se lleva a cabo con dos celdas de aluminio vacías en atmósfera de nitrógeno y calentamiento programado.

LÍNEA DE ZAFIRO. Segundo periodo de calentamiento que se lleva a cabo bajo las mismas condiciones, pero con el zafiro sintético (material estándar) dentro de una celda de aluminio.

LÍNEA DE MUESTRA. Último periodo de calentamiento en el que se deposita la muestra en estudio en la misma celda que contenía al zafiro.

El resultado gráfico de este experimento es un termograma como el que se presenta en la Figura 2.5, donde las coordenadas son flujo de energía contra temperatura.



**Figura 2.5.** Determinación de capacidad calorífica usando “método de tres pasos”.

Para las señales de la muestra y la referencia se cumplen las ecuaciones 2.12 y 2.13.

$$y = k m C_p (dT/dt) \quad (2.12)$$

$$y' = k m' C_p' (dT/dt) \quad (2.13)$$

donde  $y$  y  $y'$  son las distancias a temperatura constante entre la línea base y la señal que corresponde a la muestra y a la referencia,  $k$  es una constante de proporcionalidad que representa la señal del ruido,  $m$  y  $m'$  son las masas de la muestra y del material de referencia, de la misma forma que  $C_p$  y  $C_p'$  son las capacidades caloríficas específicas respectivamente.



Dividiendo las ecuaciones (2.12) y (2.13) y ordenando términos, se obtiene la ecuación 2.14.

$$C_p = \left[ \frac{m'y}{my'} \right] C_p' \quad (2.14)$$

La capacidad calorífica de los anhídridos se determinó por este método, utilizando un equipo DSC 2010, el procedimiento que se siguió se describe a continuación:

Para la obtención de la línea base se colocan dos celdas de aluminio vacías, una sobre el portaceldas de referencia y otra sobre el portaceldas de muestra. Se hace descender la temperatura del equipo hasta 266.15 K por medio de la recirculación de una solución 75% etilenglicol y 25% agua mediante un recirculador Haake modelo K20. El método propuesto inicia manteniendo la temperatura constante a 266.15 K durante ocho minutos, enseguida la temperatura comienza a aumentar con una velocidad constante programada de 10 K·min<sup>-1</sup>, hasta llegar a una temperatura de 333.15 K, la cual se mantiene invariable por ocho minutos.

Para la obtención de la línea de referencia: se deja enfriar el equipo hasta una temperatura de 298.15 K; se coloca zafiro sintético como estándar en la celda de muestra, mientras que la celda de referencia continúa vacía. Bajo estas condiciones se repite el mismo programa de calentamiento del paso anterior.

Para la obtención de la línea de muestra: se repite el mismo procedimiento, pero sustituyendo al zafiro sintético por aproximadamente 15 mg de muestra del compuesto.

Todos los procedimientos anteriores se llevan a cabo en una atmósfera inerte, con una velocidad de flujo de nitrógeno de 70 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. Las tres señales obtenidas por el equipo (la línea base, la línea de referencia y la línea de muestra) se analizan con el programa *Universal Analysis* para determinar la  $C_p$ .

#### **2.4.2 Determinación de la capacidad calorífica: Método absoluto de los dos pasos.**

El DSC7 se calibra por temperatura y por flujo de calor con zafiro sintético de alta pureza, ya calibrado el equipo se determina el factor de calibración  $K_{\Phi}(T)$ , una vez conocido este factor las determinaciones de  $C_p$  de los compuestos se calculan mediante dos barridos.

**LÍNEA BASE.** Primer periodo de calentamiento que se lleva con dos celdas de aluminio vacías en atmósfera de nitrógeno y con calentamiento programado, el registro del flujo de calor,  $\Phi_o$ , se realiza una vez terminado el barrido.



LÍNEA DE MUESTRA. Segundo periodo de calentamiento en el que se deposita la muestra en lugar del zafiro bajo las mismas condiciones. Una vez terminado el barrido se registra el flujo de calor,  $\Phi_{\text{compuesto}}$ .

La capacidad calorífica se determina a partir de la ecuación 2.15.

$$C_{p,\text{compuesto}} = \left[ \frac{K_{\Phi}(T) \cdot (\Phi_{\text{compuesto}} - \Phi_o)}{\beta \cdot m_{\text{compuesto}}} \right] \quad (2.15)$$

donde  $\Phi_{\text{compuesto}}$  es el flujo de calor del compuesto,  $\Phi_o$  es el flujo de calor de la línea base,  $\beta$  es la velocidad media de calentamiento y  $m_{\text{compuesto}}$  es la masa de la muestra en estudio.

La capacidad calorífica de los diácidos se determinó por este método. El procedimiento para aplicarlo se describe en seguida:

Se enciende el recirculador RMG Lauda modelo Brinkmann (para el DSC7), por más de una hora antes de su uso, para mantener una temperatura constante de enfriamiento. Para la obtención de la línea base se colocan las dos celdas de oro vacías tanto en el portaceldas de muestra como en el de referencia, se introducen las condiciones del método a utilizar: un período isotérmico de 1 min a 296.15 K, una velocidad de calentamiento de 1 K·min<sup>-1</sup>, de 296.15 K a 412.15 K y finalmente una isoterma de 1 min a la temperatura de 412.15 K. Inmediatamente después se coloca en el portaceldas de referencia una celda con 10 mg de zafiro sintético, y se le aplica el mismo método de calentamiento que para el utilizado en la obtención de la línea base. La capacidad calorífica a 298.15 K se obtiene relacionando la  $C_p$  recomendada (que para el zafiro es 79.01 J·g<sup>-1</sup> a 298.15 K)<sup>42</sup> con la  $C_p$  medida mediante un factor de calibración  $K_{\Phi}(T)$  por medio de la ecuación 2.16.

$$K_{\Phi} = \frac{C_p(\text{recomendado}, T)}{C_p(\text{medido}, T)} \quad (2.16)$$

El valor  $K_{\Phi}$  se toma como referencia para el cálculo de la entalpía de fusión de Indio, el valor de la entalpía de fusión medida deberá ser lo más parecida posible a la entalpía de fusión recomendada (que para el Indio es 28.6 J·g<sup>-1</sup>)<sup>42</sup>, ecuación 2.17.

$$\Delta_{\text{fus}}H(\text{medido}, T) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H(\text{recomendado}, T)}{K_{\Phi}} \quad (2.17)$$

Se deben correr tantas líneas de zafiro sean necesarias hasta cumplir con un valor de  $K_{\Phi}$  cercano a la unidad, esta constante de calibración se guarda y se aplica en el software quedando de esta manera la calibración para capacidades caloríficas de los compuestos.



Una vez calibrado el equipo, se pesan 8 mg de compuesto en una celda cerrada herméticamente, se coloca en el portaceldas de muestra y se aplica el método de calentamiento utilizado previamente. Finalmente se analizan los termogramas obtenidos con el programa *Pyris* para obtener la capacidad calorífica en un determinado intervalo de temperatura. Este procedimiento se sigue hasta tener lecturas reproducibles.

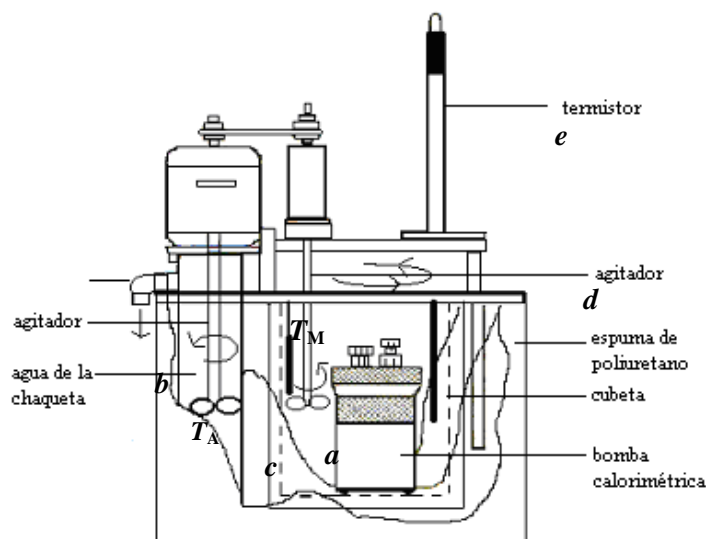
Con la metodología descrita en el presente capítulo, se determinaron algunas propiedades para los 8 compuestos en estudio: TMA, 3NFA, 4NFA, 4MFA, TMAac, 3NFAac, 4NFAac y 4MFAac; cuyos resultados se exponen en el capítulo 6 para su discusión.

### 3. CALORIMETRÍA DE COMBUSTIÓN EN BOMBA ESTÁTICA.

#### 3.1 Calorímetro de combustión isoperibólico.

Esta técnica permite obtener de forma experimental el cambio de energía interna a partir del análisis de un proceso de combustión, donde el compuesto puro dentro de una bomba calorimétrica se quema. A partir de dicho resultado, se determina la entalpía estándar de combustión y la entalpía estándar de formación, de suma importancia en los análisis termoquímicos.

Existen diferentes tipos de calorímetros: adiabáticos, isoperibólicos y de flujo de calor<sup>54</sup> de acuerdo al flujo de calor característico entre la bomba y la chaqueta. En lo particular en el presente estudio se utiliza un calorímetro isoperibólico,<sup>55</sup> en el cual el proceso de combustión -Figura 3.1- se lleva a cabo dentro de un espacio cerrado llamado bomba calorimétrica *a*, que se encuentra a una temperatura  $T_M$ , y está en contacto térmico controlado con sus alrededores (chaqueta, *b*) a una temperatura  $T_A$ . La resistencia térmica entre el sistema de medición (incluyendo la masa de agua, *c*) y la chaqueta es finita, por lo que durante la combustión, la temperatura del sistema y de los alrededores tiende a igualarse<sup>56</sup> gracias a una masa conveniente de agua cuya temperatura se mantiene homogénea con un mecanismo de agitación *d*, donde el incremento de temperatura del líquido se registra con un sensor adecuado *e*. Estas características han permanecido inalterables desde el diseño de Dickinson gracias a su elevada exactitud.<sup>57</sup>



**Figura 3.1.** Esquema de un calorímetro de combustión isoperibólico.



Para compuestos que contienen C, H, O y N, se utiliza el calorímetro de bomba estática, y para los compuestos que además contienen S y sustancias organometálicas se utiliza el calorímetro de bomba rotatoria.

Las bombas calorimétricas convencionales tienen volumen de alrededor  $350\text{ cm}^3$  y requieren de aproximadamente un gramo de sustancia para cada experimento de combustión. Si se considera que se necesitan establecer las condiciones óptimas del experimento y al menos seis combustiones para obtener una buena precisión, serían necesarios alrededor de 10 g de sustancia como mínimo. Cuando la oxidación que ocurre dentro de la bomba estática no es completa, es necesario utilizar sustancias auxiliares. Estas sustancias deben cumplir con los siguientes requerimientos: deben ser fácilmente obtenibles en estado puro, deben ser estables, no deben ser higroscópicas, no deben ser volátiles y se deben oxidar fácilmente.<sup>58</sup>

En el presente estudio se trabajó con un calorímetro isoperibólico de bomba estática rediseñado y calibrado en el laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.<sup>59</sup> La precisión que alcanza este calorímetro es de 0.02 %.

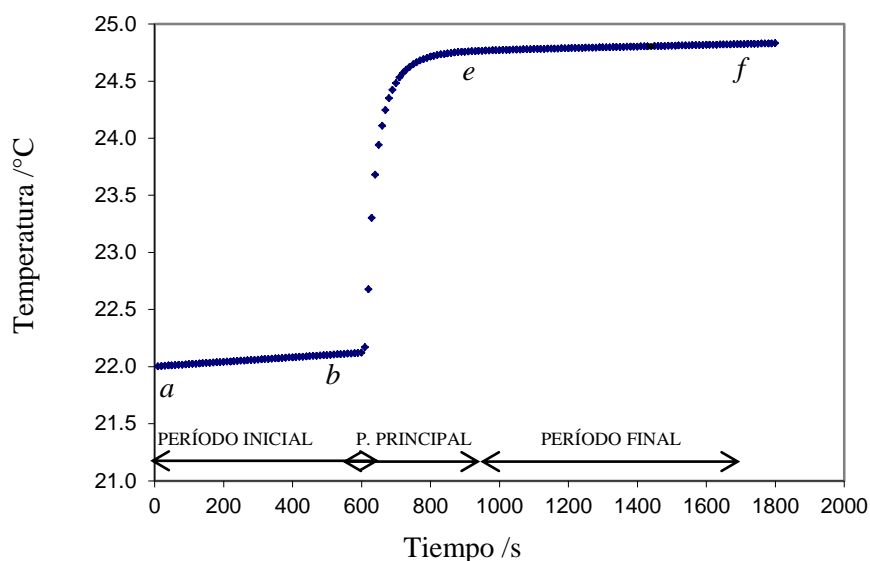
### 3.2 Termograma característico de un experimento de combustión.

Con el análisis de un termograma característico (Figura 3.2), es posible determinar el incremento de la temperatura debido al proceso de combustión, censando la temperatura del agua que rodea a la bomba calorimétrica. Este incremento de temperatura permite el cálculo de la variación en la energía interna del compuesto en estudio, de la oxidación de los compuestos auxiliares, y del intercambio energético entre el calorímetro y la chaqueta. El termograma consta de tres periodos.

El **periodo inicial** que involucra de “a” a “b”, representa el cambio de temperatura en el calorímetro correspondiente a la fuga térmica, al calor producido por la agitación y al autocalentamiento del sensor de medición.

El **periodo principal** que va de “b” a “e” representa el incremento de temperatura debido a la oxidación completa del compuesto de estudio, a la oxidación de los compuestos auxiliares, y a la adición de la energía de ignición.

El **periodo final** que corresponde de “e” a “f” representa al equilibrio térmico bajo las mismas condiciones del periodo principal.



**Figura 3.2.** Termograma característico durante el proceso de combustión.

Para establecer el cambio de temperatura debido solamente a la combustión, es ineludible eliminar variaciones de temperatura debidos a otros procesos. Es por ello que se introduce una corrección al incremento medido.

$$\Delta T_c = T_e - T_b - \Delta T_{\text{corr}} \quad (3.1)$$

Esta corrección se realiza por el método de Regnault-Pfaundler.<sup>60</sup>

### 3.3 Energía de combustión estándar.

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

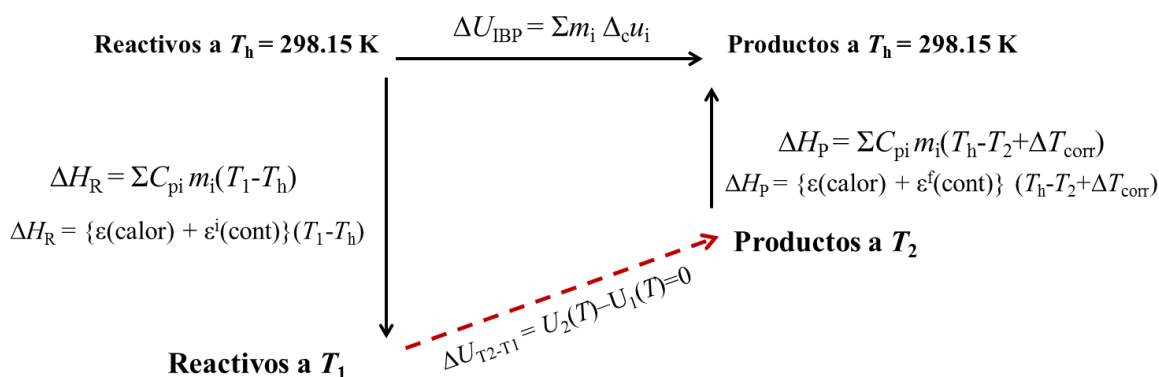
La ecuación general de la reacción es:



la cual es una reacción idealizada, a la presión de 100 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 presiones altas (de 3.04 MPa) y en condiciones no isotérmicas.



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, Figuras 3.3 y 3.4.



**Figura 3.3.** Diagrama para la determinación de  $\Delta U_{IBP}$ .

El procedimiento descrito a continuación 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  $\Delta U$  del proceso es cero (línea punteada de la Figura 3.3). Cabe aclarar que la no adiabaticidad del proceso se corrige en la variación de la temperatura,  $\Delta T_{corr}$ .
- Después se calcula  $\Delta U_{IBP}$ , que es la energía en condiciones isotérmicas de la bomba, con base en la trayectoria de la Figura 3.3.

$$\Delta U_{IBP} = \Delta H_R + \Delta H_P + \Delta U_{ign} \quad (3.3)$$

$$\Delta U_{IBP} = \{\varepsilon(\text{calor}) + \varepsilon^i(\text{cont})\}(T_1 - T_h) + \{\varepsilon(\text{calor}) + \varepsilon^f(\text{cont})\}(T_h - T_2 + \Delta T_{corr}) + \Delta U_{ign} \quad (3.4)$$

$$\Delta U_{IBP} = \varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) + \varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) + \Delta U_{ign} \quad (3.5)$$

donde  $\Delta H_R$  y  $\Delta H_P$  están dadas por las ecuaciones descritas en el diagrama de la Figura 3.3,  $\varepsilon(\text{calor})$  es el equivalente calorimétrico, que es la capacidad calorífica del calorímetro y es diferente para cada equipo,  $\varepsilon^i(\text{cont})$  y  $\varepsilon^f(\text{cont})$  son los equivalentes del contenido de la bomba al inicio y final del proceso de combustión, donde:  $\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont})(T_1 - T_h) + \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_2 + \Delta T_{corr})$ .  $T_1$  y  $T_2$  son las temperaturas inicial y final del proceso de combustión,  $T_h$  es igual a 298.15 K o cualquier otra a la que se quiera determinar la energía del proceso isotérmico.  $\Delta T_{corr}$  es la corrección del incremento de la temperatura por la no adiabaticidad del sistema y engloban, como ya se mencionó, el aumento de temperatura debido a la agitación, al autocalentamiento del termistor y a la fuga térmica, y por último,  $\Delta U_{ign}$  es la energía de ignición que se suministra al inicio del proceso.



La ecuación 3.6 es la descripción de  $\Delta U_{IBP}$  en la que están incluidas las energías de combustión de la sustancia de estudio, además de 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 temperatura constante de 298.15 K.

$$\Delta U_{IBP} = \sum m_i \Delta_c U_i \quad (3.6)$$

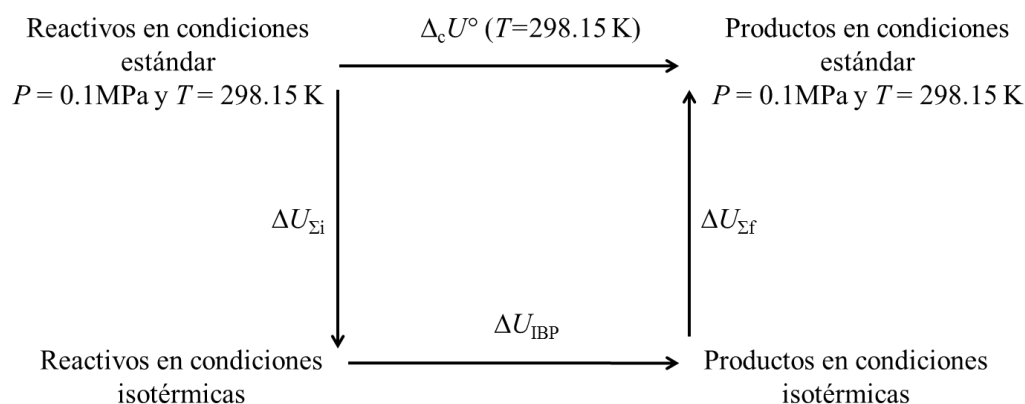
donde  $m_i$  y  $\Delta_c U_i$  representan la masa y la energía de combustión de cada una de las especies presentes en el proceso de combustión respectivamente.

- Para calcular el valor de la energía de combustión estándar de la sustancia de interés, es necesario trazar una ruta que permita obtener el valor en tales condiciones. Del análisis de la ruta representada en la Figura 3.4, se puede deducir la ecuación 3.7 (con la adición del término  $\Delta U_{dec}(\text{HNO}_3)$ , el cual se explica mas adelante).

$$\Delta_c U_{298}^\circ = \Delta U_{IBP} + \Delta U_{\Sigma,i} + \Delta U_{\Sigma,f} + \Delta U_{dec}(\text{HNO}_3) \quad (3.7)$$

$$\Delta_c U_{298}^\circ = \Delta U_{IBP} + \Delta U_{corr} + \Delta U_{dec}(\text{HNO}_3) \quad (3.8)$$

donde  $\Delta_c U_{298}^\circ$  es la energía de combustión en condiciones estándar,  $\Delta U_{corr}$  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, así como la energía por evaporación del agua, y  $\Delta U_{dec}(\text{HNO}_3)$  es la energía de descomposición del ácido nítrico.



**Figura 3.4.** Diagrama para la determinación de  $\Delta_c U^\circ$ .

Al conjunto de correcciones para calcular la energía estándar de combustión a partir de la energía de combustión experimental se les conoce como “Correcciones de Washburn”.<sup>61</sup>



### 3.4 Experimentos de combustión.

Las combustiones de los ocho compuestos en estudio fueron efectuadas en un calorímetro isoperibólico con una bomba estática, el cual fue previamente calibrado con ácido benzoico 39j del NIST (siglas en inglés del National Institute of Standards and Technology). El procedimiento que se siguió fue:

El crisol y el hilo de platino se calentaron hasta al rojo vivo por alrededor de 4 min. Después se registra el peso del compuesto en forma de pastilla (aproximadamente 1 g), del hilo de algodón, del hilo de platino y del crisol, en una balanza de alta precisión Sartorius ME 215S (precisión de  $\pm 0.01$  mg). Las masas aparentes obtenidas en la balanza fueron corregidas, por empuje de aire.<sup>62</sup> Se anuda el alambre de platino a los electrodos del cabezal de la bomba y el hilo de algodón se amarra al alambre de platino por su centro; dentro de la bomba se colocan 1 cm<sup>3</sup> de agua desionizada, después se coloca el crisol sobre el arillo metálico sujeto al poste del cabezal de la bomba, el hilo de algodón se coloca sobre el crisol y sobre éste la pastilla de compuesto. Una vez cerrada la bomba se purga durante 5 min con oxígeno de alta pureza (Air Liquide Co. con una fracción en masa de 0.9999), en seguida la bomba se llena con oxígeno hasta una presión de 3.04 Mpa. La bomba se coloca dentro de una cubeta calorimétrica, en la que se le agregan 2000 g de agua destilada a una temperatura aproximada de 295.45 K; la masa del agua se mide en una balanza Sartorius BP 12000 S (precisión de  $\pm 0.1$  g). Después, la cubeta que contiene la bomba y el agua, se coloca dentro de la chaqueta, la cual mantiene su temperatura constante de 298.15 K, por medio de agua termostatzada que se encuentra circulando. Enseguida se conecta el dispositivo de ignición y se introduce el agitador y una resistencia que se utiliza para ajustar la temperatura a un valor cercano a 21.5°C. Se pone en marcha el agitador y se introduce dentro del calorímetro un termistor (5610 Hard Scientific calibrado entre un intervalo de temperaturas de (273.15 a 373.15) K), el cual se encuentra conectado a un multímetro digital (HP 34420 A con una sensibilidad de  $10^{-6}$  k $\Omega$ ) y éste a su vez a una computadora para registrar la temperatura del agua en la cubeta calorimétrica cada 10 segundos. Los valores de resistencia se convirtieron a valores de temperatura con la ecuación 3.9.

$$T = \frac{1}{A + B \ln R + C \ln R^2 + D \ln R^3} - 273.15 \quad (3.9)$$

donde  $T$  es la temperatura en °C,  $R$  es la resistencia registrada por el termistor y el multímetro en Ohm,  $A = 1.1470783 \times 10^{-3}$ ,  $B = 2.0286776 \times 10^{-4}$ ,  $C = 3.922035 \times 10^{-6}$  y  $D = 7.8191371 \times 10^{-9}$ .

Una vez que el sistema se estabiliza por 20 minutos, se inicia la adquisición de datos de temperatura; a continuación se espera a la lectura número 60 para iniciar la combustión a través del paso de una corriente eléctrica proporcionada por la unidad de ignición (Parr 2901 de 115 V) hacia los electrodos de la bomba, el alambre de platino, el hilo de algodón y el compuesto.



Se continúa adquiriendo datos hasta un total de 180 lecturas, 60 antes de la ignición y 120 después. Al terminar el experimento la bomba se despresuriza y se lava su interior, incluyendo el cabezal, con agua desmineralizada con el objeto de determinar la cantidad de ácido nítrico formado por la presencia de nitrógeno. La solución obtenida se afora a 50 cm<sup>3</sup> y la acidez se determina por titulación con una solución estandarizada de hidróxido de sodio.

Como último paso, del termograma obtenido, se calcula el incremento de temperatura corregido y se realizan las ya descritas correcciones de Washburn<sup>61</sup> para obtener la energía de combustión en estado estándar.

### 3.5 Calibración y precisión del calorímetro de combustión.

Antes de realizar los experimentos de combustión en el calorímetro de bomba estática, se requiere determinar el equivalente calorimétrico del sistema,  $\epsilon(\text{calor})$ . Los experimentos de calibración permiten determinar la cantidad de energía que requiere el sistema calorimétrico para incrementar su temperatura desde  $T_1$  hasta  $T_2$ . A partir del registro del incremento de temperatura por la combustión de un estándar primario, se puede derivar su energía estándar de combustión. La Tabla 3.1 muestra las masas y las energías involucradas en los experimentos de calibración con ácido benzoico NIST 39j, cuya energía de combustión en condiciones certificadas es de  $-(26434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .

El equivalente en energía se determinó con la ecuación 3.10.

$$\epsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) = \Delta U_{\text{IBP}} - \epsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) - \Delta U_{\text{ign}} \quad (3.10)$$

La incertidumbre del equivalente calorimétrico corresponde a la incertidumbre expandida, teniendo un nivel de confianza del 95 %, la cual incluye: la desviación estándar de la media de los cinco experimentos, la incertidumbre de la energía de combustión del ácido benzoico y la incertidumbre de combustión del algodón.<sup>63-66</sup>

La incertidumbre en calorimetría de combustión convencional es de alrededor de 0.01%, utilizando masas de compuesto de entre 0.5 y 1.5 g.<sup>54</sup>

Por los datos mostrados en la Tabla 3.1 el equivalente calorimétrico,  $\epsilon(\text{calor})$ , fue de  $(10135.1 \pm 2.3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ . Esto significa que al quemarse aproximadamente 1.0 g de ácido benzoico genera suficiente energía como para producir un incremento de temperatura de 2.62 K. La incertidumbre expandida simple del equivalente calorimétrico es de  $\pm 1.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , lo que implica una precisión del 0.01%, tal como es requerida.



**Tabla 3.1. Resultados de los experimentos de calibración del sistema de combustión isoperibólico de bomba estática a  $p^{\circ} = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.**

	1	2	3	4	5
$m(\text{ac. benzoico}) / \text{g}$	1.00822	1.00469	1.00373	1.00324	1.00267
$m(\text{algodón}) / \text{g}$	0.00208	0.00181	0.00157	0.00178	0.00189
$m(\text{platino}) / \text{g}$	11.51357	11.51449	11.51363	11.51326	11.51335
$\Delta T_c / \text{K}$	2.6291	2.6195	2.6163	2.6158	2.6142
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}} / \text{kJ}$	-26.6863	-26.5893	-26.5594	-26.55	-26.5404
$\Delta U_{\text{corr}} / \text{kJ}$	0.0203	0.0202	0.0202	0.0202	0.0236
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) / \text{kJ}$	0.0034	0.0034	0.0034	0.0034	0.0034
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{algodón}) / \text{kJ}$	0.0352	0.0307	0.0266	0.0302	0.0320
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{ac. benzoico}) / \text{kJ}$	-26.6274	-26.5350	-26.5092	-26.4962	-26.4815
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) / \text{kJ}$	-0.0448	-0.0446	-0.0446	-0.0445	-0.0445
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) / \text{kJ}$	-26.6457	-26.5489	-26.5190	-26.5097	-26.4952
$\varepsilon(\text{calor}) / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	10.1349	10.1351	10.1361	10.1344	10.1351
<b><math>\langle \varepsilon(\text{calor}) \rangle = (10135.1 \pm 2.3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}</math></b>					

$m(\text{ac. benzoico})$  y  $m(\text{algodón})$  son la masa del compuesto y del algodón;  $\Delta T_c$  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:  $\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - 298.15 \text{ K}) + \varepsilon^f(\text{cont})(298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})$ ,  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía experimental de ignición,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  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 y  $\Delta U_{\text{corr}}$  es la corrección al estado estándar.<sup>[61]</sup>

### 3.6 Determinación de la exactitud del calorímetro de combustión con estándar secundario.

Una vez calibrado el calorímetro de combustión fue necesario comprobar la exactitud de los valores de la energía estándar de combustión con un estándar secundario, la acetanilida, el cuál contiene carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno en su estructura, además cumple con ser estable químicamente, de fácil combustión, de fácil purificación y de baja volatilidad.<sup>45</sup>

Los experimentos para la determinación de la energía de combustión de la acetanilida se realizaron de manera idéntica al de la calibración y los resultados se muestran en la Tabla 3.2.

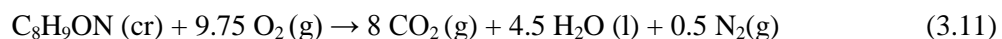
**Tabla 3.2. Resultados de los experimentos de combustión de acetanilida ( $p^{\circ}=0.1$  MPa y  $T=298.15$  K).**

	1	2	3	4	5
$m(\text{acetanilida})/\text{g}$	0.81430	0.81109	0.81373	0.79527	0.87956
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00195	0.00176	0.00168	0.00208	0.00167
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.51417	11.51572	11.51463	11.51012	11.51124
$n_i(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}$	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551
$\Delta T_c/\text{K}$	2.5151	2.5073	2.5135	2.4585	2.7180
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-25.4909	-25.4118	-25.4747	-24.9172	-27.5473
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-0.0417	-0.0415	-0.0416	-0.0404	-0.0459
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	-25.5284	-25.4491	-25.5121	-24.9534	-27.5890
$\Delta U_{\text{dec HNO}_3}/\text{kJ}$	0.0549	0.0496	0.0424	0.0573	0.0627
$(-\Delta U_{\text{corr}})/\text{kJ}$	0.0083	0.0083	0.0084	0.0080	0.0089
$(-m\Delta_c u^*)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0334	0.0302	0.0288	0.0356	0.0286
$(-m\Delta_c u^*)(\text{acetanilida})/\text{kJ}$	25.4318	25.3610	25.4325	24.8525	27.4888
$\Delta_c u^*(\text{acetanilida})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	-31.2315	-31.2678	-31.2542	-31.2504	-31.2528

$$\langle \Delta_c u^*(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(31.2513 \pm 0.0058) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$$

$m(\text{acetanilida})$  y  $m(\text{algodón})$  son la masa del compuesto y del algodón;  $\Delta T_c$  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:  $\varepsilon(\text{cont})\cdot(-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont})\cdot(T_i - 298.15 \text{ K}) + \varepsilon^f(\text{cont})\cdot(298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})$ ,  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía experimental de ignición,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  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,  $\Delta U_{\text{corr}}$  es la corrección al estado estándar, y  $\Delta_c U_m^*(\text{acetanilida})$  es la energía molar estándar de combustión.

La Tabla 3.2 muestra los datos obtenidos en cada uno de los 5 experimentos, así como la energía estándar de combustión cuya incertidumbre la desviación estándar de la media. La expresión (3.11) muestra la reacción ideal del proceso de oxidación.



El promedio de energía estándar de combustión de la acetanilida mostrado en la Tabla 3.2 se relaciona con la reacción de combustión 3.11. La entalpía estándar de combustión se calculó a partir de la relación termodinámica 3.12:

$$\Delta_c H_m^{\circ} = \Delta_c U_m^{\circ} + \Delta v(\text{g})RT \quad (3.12)$$

donde,  $R$  es la constante de los gases ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura de referencia ( $298.15 \text{ K}$ ) y  $\Delta v(\text{g})$  es la variación de los coeficientes estequiométricos de las sustancias gaseosas en la reacción de combustión ideal y se determina a través de la relación 3.13.



$$\Delta v = \sum_{i=1}^n \nu_i n(\text{gas}) - \sum_{j=1}^n \nu_j n(\text{gas}) \quad (3.13)$$

donde  $\nu_i$  y  $\nu_j$  corresponden a los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos, respectivamente.

La entalpía molar estándar de combustión recomendada para la acetanilida en el trabajo de Johnson<sup>67</sup> es  $\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}) = -(4224.9 \pm 0.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . El valor obtenido en el presente trabajo fue de  $-(4227.2 \pm 2.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , donde la incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida teniendo un nivel de confianza del 95 %, con una diferencia de  $2.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , esto es, se tuvo una exactitud de 99.95 % en los resultados de energía de combustión.

### 3.7 Experimentos de combustión para los compuestos en estudio.

Una vez comprobada la exactitud del sistema calorimétrico con la acetanilida, se realizaron las mediciones para la obtención de las entalpías de combustión de ocho compuestos, cuatro de ellos derivados de anhídridos ftálicos y los cuatro restantes derivados de ácidos ftálicos.

El procedimiento experimental fue idéntico al descrito en la calibración y en los experimentos del estándar secundario. Como se verá en el capítulo 6, de análisis de resultados, se llevaron a cabo de seis a ocho experimentos de combustión para cada sustancia.

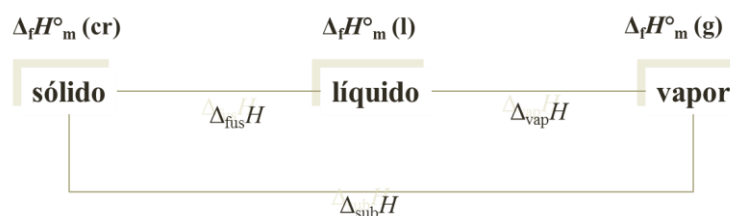


#### 4. DETERMINACIÓN INDIRECTA DE LA ENTALPÍA DE SUBLIMACIÓN.

##### 4.1 Conceptos.

Las entalpías de vaporización y de sublimación son propiedades termodinámicas importantes de la fase condensada que con frecuencia se utilizan como una medida macroscópica de las interacciones intermoleculares, así como para calcular entalpías de formación en fase gaseosa, para hacer predicciones de empaquetamiento molecular,<sup>68</sup> y para determinar energías de enlazamiento químico.

Cuando la energía asociada al proceso de cambio de fase corresponde a la sublimación, las moléculas de la fase sólida vibran con un incremento de temperatura, hasta que la cohesión del cristal se rompe transfiriendo un mol del compuesto a la fase gaseosa (algo similar pasa cuando el cambio de fase corresponde a la vaporización). De acuerdo a las ecuación 4.1, obtenida del esquema mostrado en la Figura 4.1, para el cálculo de  $\Delta_f H^\circ_m (g)$  a partir de  $\Delta_f H^\circ_m (l)$  o  $(cr)$  se requieren los valores de la entalpía de vaporización o sublimación,  $\Delta_{vap}H$  o  $\Delta_{sub}H$ , respectivamente.



**Figura 4.1.** Esquema de cambio de fases.

$$\Delta_f H^\circ_m (g) = \Delta_{vap}H + \Delta_f H^\circ_m (l) = \Delta_{sub}H + \Delta_f H^\circ_m (cr) \quad (4.1)$$

Los métodos más utilizados para determinar el calor de vaporización y sublimación, son los calorimétricos directos y los indirectos a través de la medición de presión de vapor o de alguna otra propiedad proporcional a la misma.<sup>5</sup> Los métodos experimentales directos, determinan el calor de sublimación o vaporización con un calorímetro lo suficientemente sensible para ello, como los tipo Calvet o por DSC.<sup>69, 70</sup> En los indirectos, la entalpía de cambio de fase se determina por medio de la medición experimental de alguna propiedad vinculada a la presión de vapor y aplicando, la ecuación de Clausius-Clapeyron.<sup>71</sup> Los métodos indirectos utilizados en el presente trabajo fueron el de efusión de Knudsen y el de Langmuir (por termogravimetría); en estas técnicas se registra la pérdida de masa del compuesto por unidad de tiempo.



## 4.2 Determinación de la entalpía de sublimación por el método de efusión de Knudsen.

La entalpía de sublimación de los anhídridos estudiados se obtuvo por la técnica de efusión de Knudsen. 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  $\Delta m$  durante un período de tiempo  $\Delta t$  es proporcional a la presión de vapor a temperatura constante. Utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron y la ecuación de efusión de Knudsen,<sup>72-74</sup> se puede obtener la ecuación 4.2.

$$\ln v = \ln B - \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (4.2)$$

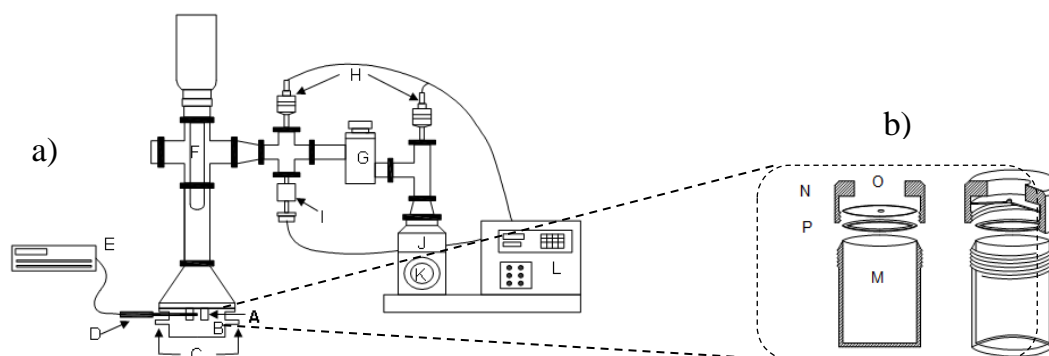
donde  $v$  es  $(\Delta m/\Delta t) \cdot T^{1/2}$  y  $\ln B$  incluye la constante de integración y el término  $(1/Aw_o)(2\pi R/M)^{1/2}$ , donde  $A$  es el área del orificio de efusión,  $R$  la constante de los gases ideales,  $w_o$  el factor de Clausing (el cual depende de las dimensiones del orificio de efusión)<sup>75</sup> y  $M$  la masa molar. Esta ecuación permite la determinación de la entalpía de sublimación,  $\Delta_{\text{sub}}H$ , en un determinado intervalo de temperaturas.

### 4.2.1 Descripción del equipo.

El aparato de efusión utilizado en este trabajo, Figura 4.2 (a), tiene una bloque donde se alojan cuatro celdas, ambas hechas con aluminio, que contienen al compuesto en estudio y que lo mantienen a temperatura constante. Las celdas se componen de dos partes, el cuerpo de la celda y su tapa con rosca, Figura 4.2 (b). La celda cerrada tiene una altura de 23 mm y un diámetro de 15 mm. La tapa de la celda tiene un agujero con un diámetro de 12.5 mm. Un disco de plata (diámetro de 13.5 mm y espesor de 0.15 mm, aproximadamente) se coloca entre la celda y su tapa; los orificios de las celdas se hicieron de diferentes diámetros, ver Tabla 4.1. A fin de garantizar un cierre perfecto, un anillo de teflón se coloca en la unión del disco y la parte superior de la celda.

**Tabla 4.1. Medidas del orificio de efusión.**

Celda	a	b	c	d
Diámetro/mm	1.345	1.031	0.842	0.489
Área/mm <sup>2</sup>	1.420	0.835	0.557	0.188
Espesor/mm	0.150	0.135	0.135	0.170
Factor $w_0$	0.9228	0.9106	0.8927	0.7932



**Figura 4.2** a) Celdas de efusión **A**; bloque de aluminio **B**; línea de calentamiento **C**, termistor **D**, multímetro **E**, dedo frío **F**, válvula de aislamiento **G**, sensores de vacío rudo **H**, sensor de alto vacío **I**, bomba turbomolecular acoplada a una bomba mecánica **J**, válvula de venteo **K** y medidor de vacío **L**. b) base de la celda **M**, tapa de la celda **N**, disco de plata con el orificio de efusión **O** y anillo de teflón **P**.

El bloque donde se encuentran las celdas se une herméticamente al resto del sistema de vacío por una junta que se cierra por compresión con tornillos. La temperatura de la cámara, junto con las celdas, se mantiene constante mediante la recirculación de un líquido usando un recirculador termostático (modelo LAUDA RK 20 KS). La temperatura se mide con un termistor (modelo A1143-01 Hart Scientific), previamente calibrado. El termistor se coloca en el bloque de aluminio, justo en medio de las cuatro celdas. La mayoría de las piezas de la cámara de sublimación son piezas estándar para líneas de vacío y están hechas de acero inoxidable (Varian). Todas las conexiones entre las piezas del sistema fueron equipadas con juntas para asegurar un alto vacío. Con el fin de proteger el sistema de bombeo de contaminación de la muestra, en la parte superior de la cámara se utiliza un condensador de dedo frío hecho de vidrio Pyrex; este dedo frío es de 20 cm de largo y tiene un diámetro de 3.5 cm. Durante los experimentos, el condensador permanece siempre lleno de nitrógeno líquido.

El sistema de bombeo está constituido por dos bombas de vacío. Una bomba mecánica (modelo DS VARIAN 102) la cual sirve de soporte para el arranque de una bomba turbomolecular (modelo V70D VARIAN) a través del cual se alcanza el alto vacío (menos de  $1 \cdot 10^{-4}$  Pa). Para medir las presiones durante el experimento se utiliza un sensor de cátodo frío (VARIAN 525), las cuales se registran en un indicador (VARIAN SenTorr modelo CC2C).



#### **4.2.2. Comprobación de la exactitud del Método de Knudsen.**

Para asegurar la exactitud del sistema de efusión de Knudsen se sublimaron tres estándares primarios: ácido benzoico, antraceno, y ferroceno. El ácido benzoico (material de referencia estándar) fue proporcionado por el NIST y se utilizó sin purificación adicional. Los dos últimos fueron proporcionados por Sigma-Aldrich con una fracción de masa de 0.99 y 0.98, respectivamente. Ambos compuestos se purificaron por sublimación a presión de vacío y luego se determinó la pureza por medio de calorimetría diferencial de barrido, obteniéndose un porcentaje molar de 99.98 para antraceno y 99.97 para ferroceno.

La metodología experimental para la determinación de la entalpía de sublimación de las sustancias se describe a continuación. Primeramente se limpia todo el sistema (cámara de sublimado, contenedor de las celdas y dedo frío) con isopropanol y se revisa el nivel de agua del recirculador antes del experimento. El compuesto a sublimar se agrega en el interior de cada celda (perfectamente lavadas y secas), hasta dos terceras partes de su capacidad, verificando que la superficie del compuesto quede plana, en seguida se coloca el anillo de teflón, el disco con el orificio de fusión y se cierra. Las celdas se pesan en una balanza de alta precisión Sartorius ME 215S (precisión  $\pm 0.1$  mg) e inmediatamente se colocan en el porta celdas de aluminio, para después cerrar la cámara de vacío. Ya ensamblado el equipo, el recirculador se programa a la temperatura deseada. Todos los experimentos se realizaron en intervalos de 1 K, para el ácido benzoico en el periodo de 298.41 K a 301.61 K, para el antraceno de 344.22 K a 347.22 K y para el ferroceno de 298.48 K a 302.17 K. Las celdas se termostatan a la temperatura programada por 30 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, se llena el dedo frío con nitrógeno y se procede a evacuar el sistema con vacío a través de la bomba turbomolecular (verificando que la válvula de aislamiento se encuentre abierta), el conteo en tiempo se inicia cuando entra en función dicha bomba.

Transcurrido el tiempo del experimento, la válvula de aislamiento se cierra, la bomba se apaga y se abre el sistema con cuidado dejando entrar el aire poco a poco. Las celdas se sacan inmediatamente y se colocan en vasos de precipitados de 10 mL y se trasladan al desecador.

Una vez que las celdas han alcanzado la temperatura ambiente (cerca de 30 minutos), se registra la masa final de las mismas.

En las Tablas 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran los valores de variación de masa obtenidos a un determinado tiempo y temperatura, para cada diferente celda de efusión, los valores calculados de  $v$  y los valores obtenidos para la entalpía molar estándar de sublimación a la temperatura promedio de los experimentos, para el ácido benzoico, ferroceno y antraceno respectivamente.

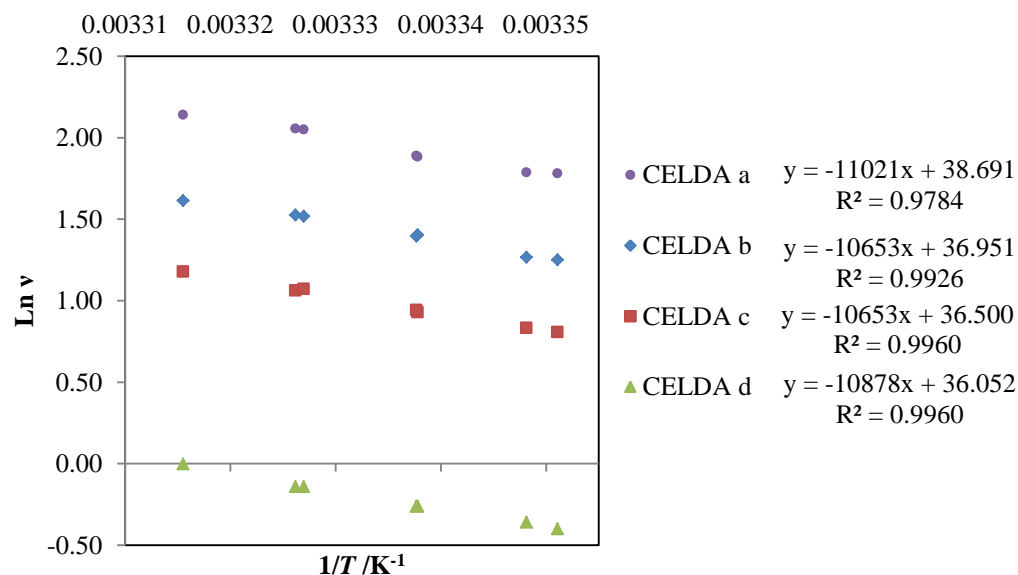


Las entalpías de sublimación se obtuvieron de las pendientes de los gráficos de  $\ln v$  vs  $1/T$ , esto de acuerdo a la ecuación 4.2. La incertidumbre que se presenta, para cada valor de la entalpía de sublimación, corresponde a la incertidumbre expandida la cual incluye la desviación estándar del ajuste asociada a cada pendiente. En las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran los gráficos para el ácido benzoico, ferroceno y antraceno respectivamente.

**Tabla 4.2. Resultados de los experimentos de efusión de Knudsen del ácido benzoico.**

$T / K$	$\times 10^3(1/T) / K^{-1}$	$t / s$	Velocidad de efusión ( $\Delta m / \Delta t$ ) $\cdot 10^{10} / (kg \cdot s^{-1})$				$v \cdot 10^9 / (kg \cdot s^{-1} \cdot K^{1/2})$				$\ln v$			
			a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
298.67	3.35	5940	3.451	2.054	1.330	0.404	5.96	3.55	2.30	0.70	1.79	1.27	0.83	-0.36
298.41	3.35	5940	3.434	2.020	1.296	0.387	5.93	3.49	2.24	0.67	1.78	1.25	0.81	-0.40
299.60	3.34	5400	3.796	2.352	1.463	0.444	6.57	4.07	2.53	0.77	1.88	1.40	0.93	-0.26
299.61	3.34	5400	3.815	2.333	1.481	0.444	6.60	4.04	2.56	0.77	1.89	1.40	0.94	-0.26
300.64	3.33	5400	4.500	2.648	1.667	0.500	7.80	4.59	2.89	0.87	2.05	1.52	1.06	-0.14
300.57	3.33	5400	4.481	2.630	1.685	0.500	7.77	4.56	2.92	0.87	2.05	1.52	1.07	-0.14
301.61	3.32	5400	4.889	2.889	1.870	0.574	8.49	5.02	3.25	1.00	2.14	1.61	1.18	0.00
CELDA						$\Delta_{sub}H(299.87 K) / kJ \cdot mol^{-1}$								
a						$91.6 \pm 6.1$								
b						$88.6 \pm 3.4$								
c						$88.6 \pm 2.5$								
d						$90.4 \pm 2.6$								
<b>Valor del promedio pesado: <math>\langle \Delta_{sub}H(299.87 K) \rangle = (89.4 \pm 6.1) kJ \cdot mol^{-1}</math></b>														

a, b, c, d: celdas con orificios de efusión de diferentes diámetros.

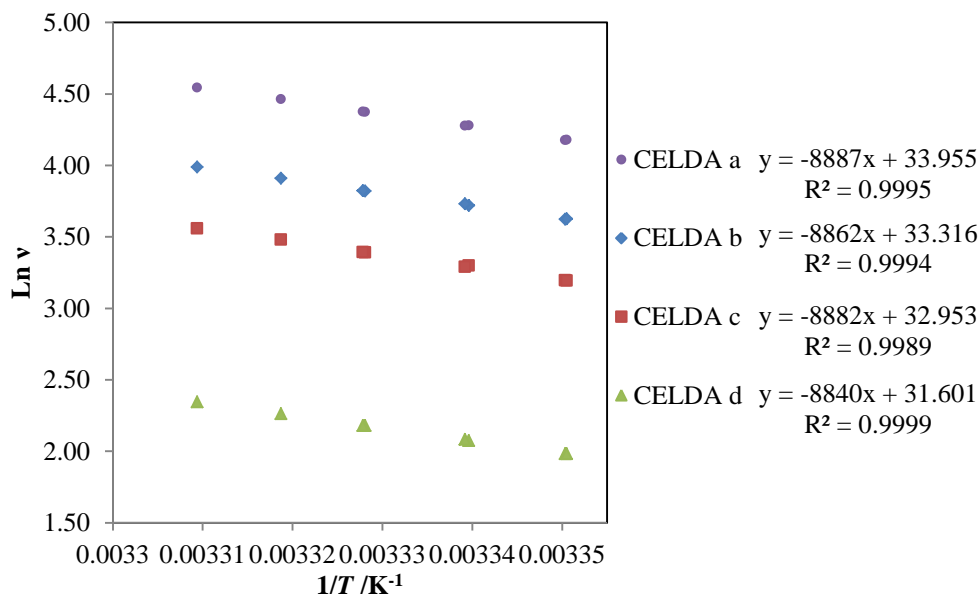


**Figura 4.3.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el ácido benzoico.

**Tabla 4.3. Resultados de los experimentos de efusión de Knudsen del ferroceno.**

$T / \text{K}$	$\times 10^3(1/T) / \text{K}^{-1}$	$t / \text{s}$	Velocidad de efusión ( $\Delta m / \Delta t$ ) $\cdot 10^9 / (\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$				$v \cdot 10^8$ $/ \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{1/2}$				Ln $v$			
			a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
298.48	3.35	4380	3.772	2.169	1.413	0.420	65.16	37.47	24.42	7.26	4.18	3.62	3.20	1.98
298.46	3.35	3000	3.773	2.173	1.410	0.420	65.19	37.55	24.36	7.26	4.18	3.63	3.19	1.98
299.43	3.34	4500	4.169	2.380	1.564	0.460	72.14	41.18	27.07	7.96	4.28	3.72	3.30	2.07
299.47	3.34	2760	4.156	2.409	1.551	0.464	71.92	41.70	26.84	8.03	4.28	3.73	3.29	2.08
300.47	3.33	2940	4.578	2.633	1.711	0.510	79.36	45.63	29.66	8.84	4.37	3.82	3.39	2.18
300.49	3.33	2940	4.582	2.636	1.714	0.510	79.42	45.70	29.72	8.84	4.37	3.82	3.39	2.18
301.32	3.32	3000	4.990	2.873	1.870	0.553	86.62	49.88	32.46	9.61	4.46	3.91	3.48	2.26
302.17	3.31	3000	5.403	3.103	2.020	0.600	93.93	53.95	35.11	10.4	4.54	3.99	3.56	2.34
CELDA						$\Delta_{\text{sub}}H(300.04 \text{ K})$ $/ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$								
a						73.9 $\pm$ 0.7								
b						73.7 $\pm$ 0.8								
c						73.8 $\pm$ 1.0								
d						73.5 $\pm$ 0.3								
<b>Valor del promedio pesado: <math>\langle \Delta_{\text{sub}}H(300.04 \text{ K}) \rangle = (73.6 \pm 1.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>														

a, b, c, d: celdas con orificios de efusión de diferentes diámetros.

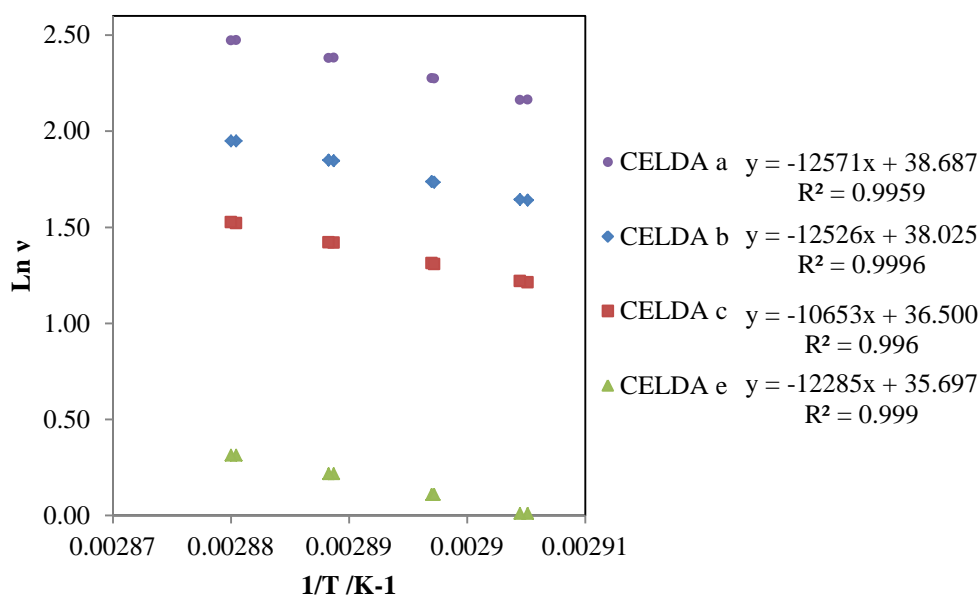
**Figura 4.4.** Gráfico de ln  $v$  en función del inverso de la temperatura para ferroceno.



**Tabla 4.4. Resultados de los experimentos de efusión de Knudsen para el antraceno.**

$T / \text{K}$	$\times 10^3(1/T) / \text{K}^{-1}$	$t / \text{s}$	Velocidad de efusión ( $\Delta m / \Delta t \cdot 10^{10} / (\text{kg} \cdot \text{s}^{-1})$ )				$v \cdot 10^9 / \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{1/2}$				Ln v			
			a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
<b>antraceno</b>														
344.22	2.905	9000	4.689	2.778	1.811	0.544	8.70	5.15	3.36	1.01	2.16	1.64	1.21	0.01
344.29	2.904	9000	4.678	2.789	1.822	0.544	8.68	5.17	3.38	1.01	2.16	1.64	1.22	0.01
345.18	2.897	9000	5.233	3.056	2.000	0.600	9.72	5.68	3.72	1.11	2.27	1.74	1.31	0.11
345.16	2.897	9000	5.222	3.044	1.989	0.600	9.70	5.66	3.70	1.11	2.27	1.73	1.31	0.11
346.17	2.889	9000	5.811	3.400	2.222	0.667	10.81	6.33	4.13	1.24	2.38	1.84	1.42	0.22
346.23	2.888	9000	5.800	3.411	2.222	0.667	10.79	6.35	4.13	1.24	2.38	1.85	1.42	0.22
347.17	2.880	9000	6.367	3.767	2.456	0.733	11.86	7.02	4.58	1.37	2.47	1.95	1.52	0.31
347.22	2.880	9000	6.356	3.767	2.467	0.733	11.84	7.02	4.60	1.37	2.47	1.95	1.53	0.31
<b>CELDA</b>						$\Delta_{\text{sub}}H(345.70 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$								
a						$104.5 \pm 2.7$								
b						$104.1 \pm 0.9$								
c						$104.3 \pm 0.7$								
d						$102.1 \pm 1.3$								
<b>Valor del promedio pesado: <math>\langle \Delta_{\text{sub}}H(345.70 \text{ K}) \rangle = (104.0 \pm 1.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>														

a, b, c, d: celdas con orificios de efusión de diferentes diámetros.



**Figura 4.5.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para antraceno.



La entalpía molar estándar de sublimación a 298.15 K fue calculada a partir de la ley de Kirchoff, ecuación 4.3.

$$\Delta_{\text{sub}}H_m(T = 298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H_m(T_m) + \Delta C_{p,m}(T - 298.15 \text{ K}) \quad (4.3)$$

donde  $\Delta_{\text{sub}}H_m(T_m)$  es la entalpía molar de sublimación a la  $T_m$ , y  $\Delta C_{p,m}$  representa el valor medio de las diferencias entre las capacidades caloríficas molares, entre la fase cristalina y gaseosa. Los valores de  $\Delta C_{p,m}$  se tomaron de referencias bibliográficas,<sup>76-81</sup> para el ácido benzoico fue de  $\Delta C_{p,m} = -43.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , para el ferroceno de  $\Delta C_{p,m} = -30.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  y para el antraceno de  $\Delta C_{p,m} = -27.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Los resultados de la entalpía de sublimación a  $T_m$ , y a  $T = 298.15 \text{ K}$ , así como su comparación con valores recomendados por Sabbah et al.<sup>45</sup> se exponen en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5. Entalpías de sublimación a la temperatura promedio y a  $T = 298.15 \text{ K}$**

Compuesto	No. Exp.	$T_m$ /K	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m(T_m)^a}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H_{\text{sub}}(T=298.15 \text{ K})^a}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H_{\text{sub}}(T=298.15 \text{ K})^b}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
ác. benzoico	7	299.9	$89.4 \pm 6.1$	$89.5 \pm 6.1$	$89.7 \pm 1.0$
ferroceno	8	300.0	$73.6 \pm 1.0$	$73.7 \pm 1.0$	$73.4 \pm 1.1$
antraceno	8	345.7	$104.0 \pm 1.9$	$105.3 \pm 1.9$	$103.4 \pm 2.7$

<sup>a</sup>La incertidumbre asignada corresponde a la incertidumbre expandida, teniendo un nivel de confianza de aproximadamente 95 %. <sup>b</sup>Valores recomendados según la referencia 45.

Una vez comprobado que el equipo de efusión trabaja adecuadamente con los tres estándares, se procedió con la medición de la entalpía de sublimación de cuatro compuestos derivados del anhídrido ftálico. El procedimiento experimental fue idéntico al descrito en la verificación de la exactitud utilizando estándares. Como se verá en el capítulo 6, de análisis de resultados, se llevaron a cabo de siete a diez experimentos para cada sustancia.

#### 4.3 Determinación de la entalpía de sublimación por Termogravimetría.

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico, la cual se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando esta se somete a un cambio de temperatura en atmósfera controlada. El fundamento de esta metodología está dado por la ecuación 4.4, conocida como ecuación de Langmuir, la cual establece que la velocidad de pérdida de masa por unidad de área de la muestra es proporcional a la presión de vapor de la sustancia.



$$P = \frac{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot R}}{\gamma} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (4.4)$$

donde  $(1/A) \cdot (dm/dt)$  es la velocidad de pérdida de masa a la temperatura  $T$  por unidad de área  $A$ ,  $P$  es la presión de vapor,  $M$  es la masa molar de la sustancia,  $R$  la constante de los gases ideales, y  $\gamma$  es el coeficiente de vaporización, el cual toma el valor de la unidad cuando la vaporización se efectúa en el vacío o para compuestos de gran masa molar,<sup>82, 83</sup> y es diferente de uno en el caso de que se volatilice en una corriente de gas y no en el vacío. Al sustituir la ec. 4.4 en la ecuación de Clausius-Clapeyron,<sup>84, 85</sup> se obtiene la ecuación 4.5.

$$\ln v = C - \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (4.5)$$

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,  $\Delta_{\text{sub}} H$ , en un intervalo de temperaturas determinado.

La ventaja de utilizar esta técnica para obtener entalpías de sublimación de diversos compuestos en comparación con la efusión de Knudsen, es su rapidez y la cantidad pequeña de muestra requerida. Sin embargo, requiere exactitud en el control de la temperatura y de una balanza sensible para determinar la variación de masa en función del tiempo.

#### 4.3.1 Descripción del equipo.

Se utilizó un equipo TG marca TA Instruments modelo SDT Q600, Figura 4.6 (ubicado en el departamento de Química del Cinvestav). Este equipo tiene una termobalanza de doble viga con una capacidad de muestra de 200 mg y una sensibilidad de 0.1  $\mu\text{g}$ . Trabaja desde la temperatura ambiente hasta 1500  $^{\circ}\text{C}$  con una precisión de  $\pm 1$   $^{\circ}\text{C}$  en el control de temperatura y con una velocidad de calentamiento de (0.1 a 100)  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . El equipo cuenta con dos crisoles de platino y dos de alúmina, con un diámetro de 5.25 mm cada uno; también tiene un controlador automático de flujo para aire o para nitrógeno de (1 a 400)  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . El sistema se controla y la información se procesa a través del software TA Universal Análisis 2000.

La metodología experimental para la medición de la entalpía de vaporización o sublimación es la siguiente: el tanque de nitrógeno se abre y se regula su flujo. Los crisoles de alúmina, previamente expuestos a la flama hasta el rojo vivo, se colocan en las vigas de la muestra y de la referencia. Se tara el peso de cada celda y se colocan aproximadamente 10 mg de compuesto en la celda de muestra.



Por último, se cierra el horno y se programa en el software un método de trabajo y un flujo de nitrógeno específico para después iniciar con el experimento.



**Figura 4.6.** Equipo TGA/DSC marca TA Instruments modelo SDT Q600.

#### 4.3.2 Calibración.

La calibración del instrumento se realizó con base en tres parámetros: masa, flujo de calor y temperatura.

Para la calibración respecto a la *masa*, se realizan dos barridos con el equipo en modo calibración, uno de ellos con los portaceldas vacíos, tanto en la viga de muestra como en la viga de referencia; y el otro con pesas estándar de acero inoxidable una de 315.1660 mg que corresponde a la muestra y otra de 309.0860 mg que corresponde a la referencia. Los barridos programados de 298.15 K a 723.15 K se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  con una velocidad de flujo de nitrógeno de  $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . Si las dos líneas se observan horizontales y sin fluctuaciones pronunciadas en masa, se proceden a guardar y a cargar los datos obtenidos.

Para la calibración respecto a *flujo de calor* se realizan tres barridos, el de línea base, el de línea de zafiro y el de línea de zinc.

LÍNEA BASE. En cada portaceldas (tanto de muestra como de referencia) se colocan los crisoles de alúmina previamente lavados y expuestos a la flama durante 5 min. El barrido programado de (298.15 a 723.15) K se lleva a cabo a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  con un flujo de nitrógeno de  $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . El equipo debe encontrarse en modo calibración.



LÍNEA DE ZAFIRO. Se aplica el mismo procedimiento que para la línea base (mismo método y mismas condiciones) pero colocando un estándar de zafiro de 62.1965 mg en la celda de muestra. La línea base y la línea de zafiro son analizadas en el intervalo de 305.15 K a 710.15K con el fin de verificar el valor de la capacidad calorífica. Si los valores son cercanos a los reportados en la literatura, éstos se guardan y se aceptan.

LÍNEA DE ZINC. Ya lavada la celda de alúmina de la muestra y quemada nuevamente a la flama durante unos minutos, se le adicionan aproximadamente 8 mg de zinc. El mismo método y las mismas condiciones del barrido son utilizados, con la diferencia de que se carga en los datos de entrada un valor de 1 a la constante de celda y además el barrido se hace con el equipo en el modo estándar. Al término del barrido el termograma obtenido es analizado y la entalpía de fusión del zinc calculada. Este valor se compara con el reportado en la literatura ( $107.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ),<sup>86</sup> utilizando la ecuación 4.6. Si el valor de la constante de calibración,  $K$ , es cercana a la unidad se da por terminado el experimento, de lo contrario deberá repetirse este procedimiento hasta que la entalpías sean lo más próximas posibles.

$$K = \frac{\Delta_{\text{fus}}h \text{ (recomendada)}}{\Delta_{\text{fus}}h \text{ (experimental)}} \quad (4.6)$$

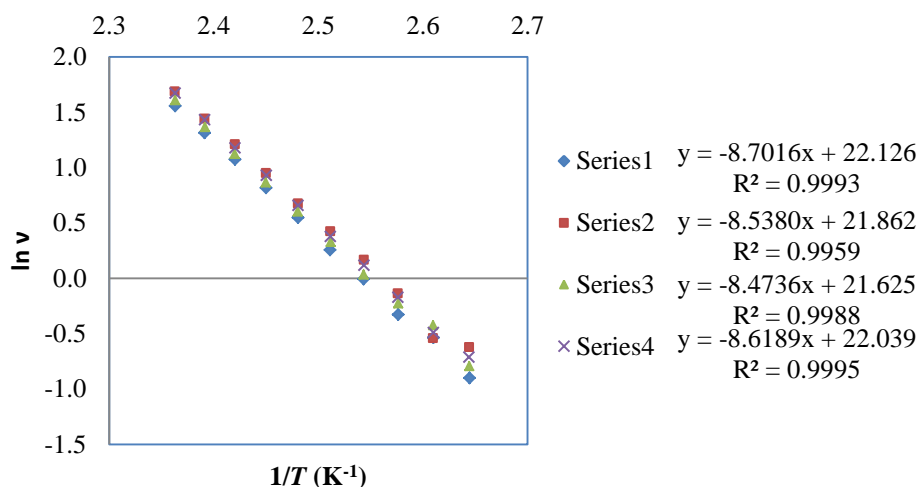
Finalmente la calibración en **temperatura** se realiza con Indio como compuesto de referencia, con una masa aproximada de 8 mg. El método programado de (298.15 a 478.15) K se lleva a cabo a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  con una velocidad de flujo de nitrógeno de  $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . Si el valor de la temperatura de fusión del indio es cercano al reportado en la literatura, se aceptan y guardan los resultados.

Para verificar la exactitud y reproducibilidad del método, se determinó la entalpía de sublimación de dos sustancias de referencia el fenantreno y el pireno. En la Tablas 4.6 y 4.7 se muestran los resultados de las series de experimentos de TG, en ellas se exponen la pérdida de masa en función del tiempo ( $dm/dt$ ) y el valor de  $v$  incluye  $(1/A)\cdot(dm/dt)\cdot(T/M)^{1/2}$  en el intervalo de temperatura de (383.1 a 535.0) K. Los correspondientes gráficos se muestran en las Figuras 4.7 y 4.8, los ajustes a la función lineal tuvieron un coeficiente de correlación superior a 0.996 y de cuya pendiente se calculó la entalpía de vaporización a la temperatura media. La incertidumbre que se representa, corresponde a la incertidumbre expandida la cual incluye la desviación estándar del ajuste asociada a cada pendiente.

**Tabla 4.6. Experimentos de vaporización para fenantreno por TGA/DSC.**

$T$ /K	$m$ /(kg)·10 <sup>7</sup>	$t$ /(s)	$(dm/dt) \cdot 10^9$ /kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^3$ /(kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$10^3/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\ln v$
Series 1						
383.1	1.4	518	0.273	0.584	2.610	-0.537
393.1	2.6	576	0.457	0.992	2.544	-0.008
403.1	5.0	635	0.787	1.728	2.480	0.547
413.1	9.2	695	1.318	2.932	2.420	1.076
423.1	15.9	755	2.109	4.748	2.363	1.558
$\Delta_{\text{vap}}H_m(400.6 \text{ K}) = (72.4 \pm 0.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Series 2						
383.1	1.4	523	0.272	0.582	2.610	-0.542
393.1	3.2	579	0.545	1.181	2.544	0.167
403.1	5.7	638	0.895	1.966	2.480	0.676
413.1	10.5	698	1.506	3.350	2.420	1.209
423.1	18.2	758	2.400	5.402	2.363	1.687
$\Delta_{\text{vap}}H_m(400.6 \text{ K}) = (71.4 \pm 1.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Series 3						
383.1	1.6	527	0.306	0.655	2.610	-0.423
393.1	2.8	584	0.476	1.033	2.544	0.033
403.1	5.4	643	0.832	1.828	2.480	0.603
413.1	9.7	703	1.383	3.075	2.420	1.123
423.1	16.9	763	2.219	4.994	2.363	1.608
$\Delta_{\text{vap}}H_m(400.6 \text{ K}) = (70.5 \pm 0.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Series 4						
383.1	1.6	550	0.286	0.612	2.610	-0.490
393.1	3.1	607	0.518	1.124	2.544	0.117
403.1	5.9	666	0.879	1.930	2.480	0.658
413.1	10.6	726	1.459	3.245	2.420	1.177
423.1	18.6	786	2.365	5.323	2.363	1.672
$\Delta_{\text{vap}}H_m(400.6 \text{ K}) = (71.6 \pm 0.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
<b>Valor del promedio pesado: <math>\langle \Delta_{\text{vap}}H_m(400.6 \text{ K}) \rangle = (71.6 \pm 1.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>						

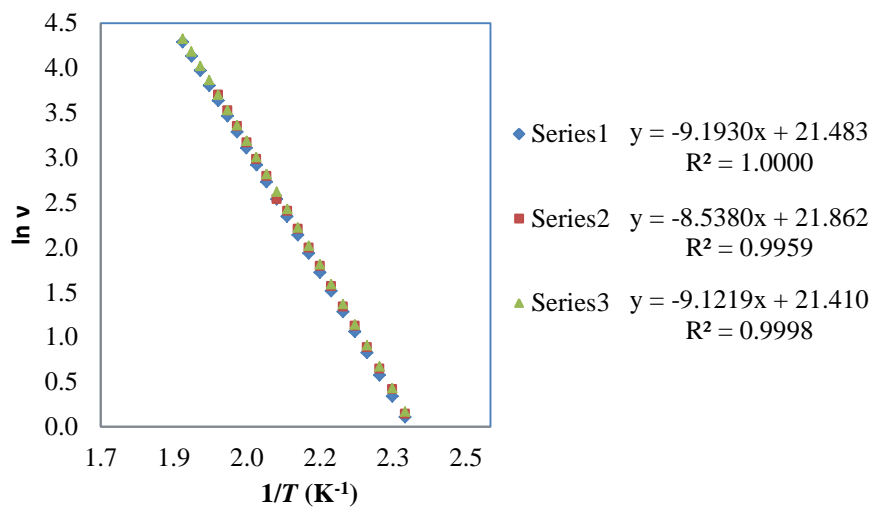
<sup>a</sup>La incertidumbre asignada corresponde a la incertidumbre expandida, teniendo un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.

**Figura 4.7.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para fenantreno.

**Tabla 4.7. Experimentos de vaporización para pireno por TGA/DSC.**

$T$ /K	$m$ /(kg)·10 <sup>7</sup>	$t$ /(s)	$(dm/dt) \cdot 10^9$ /kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^3$ /(kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$10^3/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\ln v$
Series 1						
430.0	4.2	801	0.522	1.113	2.325	0.107
445.0	9.3	887	1.050	2.275	2.247	0.822
460.1	20.1	976	2.058	4.534	2.174	1.512
475.0	40.3	1065	3.786	8.476	2.105	2.137
490.0	77.7	1155	6.726	15.292	2.041	2.727
505.0	143.8	1245	11.549	26.658	1.980	3.283
520.0	255.5	1336	19.132	44.814	1.923	3.803
535.0	436.6	1426	30.608	72.722	1.869	4.287
$\Delta_{\text{vap}}H_m(482.5 \text{ K}) = (76.4 \pm 0.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Series 2						
430.1	4.3	800	0.542	1.155	2.325	0.144
445.0	9.9	887	1.116	2.418	2.247	0.883
460.0	21.2	976	2.169	4.779	2.174	1.564
475.0	43.1	1066	4.043	9.051	2.105	2.203
490.0	83.1	1155	7.191	16.351	2.041	2.794
505.0	153.4	1246	12.318	28.434	1.980	3.348
520.0	271.9	1336	20.351	47.671	1.923	3.864
535.1	456.1	1427	31.963	75.943	1.869	4.330
$\Delta_{\text{vap}}H_m(482.5 \text{ K}) = (76.3 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
Series 3						
430.0	4.5	816	0.542	1.155	2.325	0.144
445.1	10.3	902	1.116	2.418	2.247	0.883
460.0	22.0	991	2.169	4.779	2.174	1.564
475.0	44.4	1081	4.043	9.051	2.105	2.203
490.0	85.7	1171	7.191	16.351	2.041	2.794
505.0	157.3	1261	12.318	28.434	1.980	3.348
520.0	274.5	1351	20.351	47.671	1.923	3.864
535.1	457.8	1442	31.963	75.943	1.869	4.330
$\Delta_{\text{vap}}H_m(482.5 \text{ K}) = (75.8 \pm 0.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
<b>Valor del promedio pesado: <math>\langle \Delta_{\text{vap}}H_m(482.5 \text{ K}) \rangle = (76.3 \pm 0.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>						

<sup>a</sup>La incertidumbre asignada corresponde a la incertidumbre expandida.

**Figura 4.8.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para pireno.



La pérdida de masa para los estándares primarios fue más apreciable en el proceso de vaporización, por lo que la entalpía de sublimación a 298.15 K, fue calculada utilizando las expresiones 4.7, 4.8 y 4.9 propuestas por Chickos.<sup>87</sup>

$$\Delta_{\text{fus}}H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}}) + 0.0544 (298.15 \text{ K} - T_{\text{fus}}) \quad (4.7)$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{vap}}H_m(T_m) + 0.0642 (T_m - 298.15 \text{ K}) \quad (4.8)$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H_m(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K}) \quad (4.9)$$

Los resultados de la entalpía de sublimación a  $T_m$ , y a  $T = 298.15 \text{ K}$ , así como su comparación con valores recomendados por Sabbah et al.<sup>45</sup> se exponen en la Tabla 4.8.

**Tabla 4.8. Entalpía de sublimación para fenantreno y pireno a  $T = 298.15 \text{ K}$ .**

	fenantreno	pireno
$T_m/\text{K}$	400.7	482.5
$T_{\text{fus}}/\text{K}$	$367.6 \pm 0.2$	$422.4 \pm 0.2$
$\Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$16.6 \pm 0.2$	$16.7 \pm 0.2$
$\Delta_{\text{fus}}H_m(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$12.8 \pm 0.2$	$9.9 \pm 0.2$
$\Delta_{\text{vap}}H_m(T_m)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$71.6 \pm 1.5$	$76.1 \pm 0.2$
$\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$78.2 \pm 1.5$	$88.1 \pm 0.4$
$\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	<b><math>91.0 \pm 1.5^a</math></b>	<b><math>98.0 \pm 0.5^a</math></b>
$\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$91.3 \pm 2.7^b$	$100.2 \pm 3.6^b$

<sup>a</sup>Valor experimental obtenido en el presente trabajo.

<sup>b</sup>Valor recomendado por Sabbah et al.<sup>45</sup>

Obsérvese que el resultado es casi igual al valor recomendado con una diferencia de tan sólo 0.3  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para fenantreno y de 2.2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para pireno.

La determinación de las entalpías de sublimación para los compuestos en estudio del presente trabajo se realizaron de manera similar que para los estándares, con la diferencia que para el TMAAc la pérdida de masa se apreció más en el proceso de vaporización y para el 3NFAAc, 4NFAAc y 4MFAAc se apreció más en el proceso de sublimación, tal como se verá en el capítulo 6 de discusión de resultados.



## 5. ESTIMACIÓN TEÓRICA DE ALGUNAS PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS PARA ANHÍDRIDOS Y DIÁCIDOS.

### 5.1 Química teórica.

La Química Teórica permite predecir propiedades termoquímicas de diversos compuestos, como la entalpía estándar de formación en fase gaseosa, la cual es 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 la utilización de 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 es adecuado 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 más difundidos son los conocidos con las siglas MNDO, MINDO, AM1, etc.



- c) En la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), la energía de un sistema es un funcional de la densidad electrónica. De este funcional no se conoce la parte que corresponde al intercambio y correlación por lo que se han propuesto diferentes aproximaciones a este funcional, algunas de ellas son:  $X_{\omega}$ , B3LYP, B3PW91, LDA, LDSA entre otros.

Como en la práctica, los métodos ab-initio y la DFT generalmente utilizan orbitales moleculares para calcular la densidad de electrones, la forma de estos orbitales y la función de onda son creadas tomando una combinación lineal de funciones base y funciones angulares. Por lo tanto, se debe especificar el conjunto base y el tipo de cálculo a realizar.

Una familia de conjuntos base muy populares especialmente para moléculas orgánicas, es conocida como conjuntos base de Pople y se escriben con la notación **m-nrsG**, donde el guión indica que se describe de manera diferente a los electrones internos que a los de valencia. La notación significa que cada orbital interno se describe por una contracción simple de seis funciones primitivas tipo gaussianas (GTO) y cada orbital de valencia se describe por dos contracciones, una con tres primitivas y otra con una primitiva. Otros conjuntos base de Pople en este grupo son 3-21G, 4-31G, 4-22G, 6-21G, 6-311G y 7-41G, estas notaciones pueden modificarse agregando uno o dos asteriscos, tales como 6-31G\* o 6-31G\*\*. Un solo asterisco significa que un conjunto de primitivas *d* se agrega a átomos no hidrogenoides y dos asteriscos significan que se agrega un conjunto de primitivas *p* a todos los átomos hidrogenoides. Estas son llamadas funciones polarizadas, que se utilizan para obtener mayor exactitud de las geometrías y frecuencias vibracionales calculadas.

Se pueden agregar uno o dos signos de suma (+), tales como 6-31G+\* o 6-31++G\*. Un solo signo indica que las funciones difusas se adicionan a átomos no hidrogenoides. El segundo signo indica que las funciones difusas se agregan a todos los átomos. Las funciones difusas primitivas describen la forma de la función de onda lejos de los núcleos, cuando éstas se utilizan para aniones presentan distribuciones de densidad electrónica más grandes.

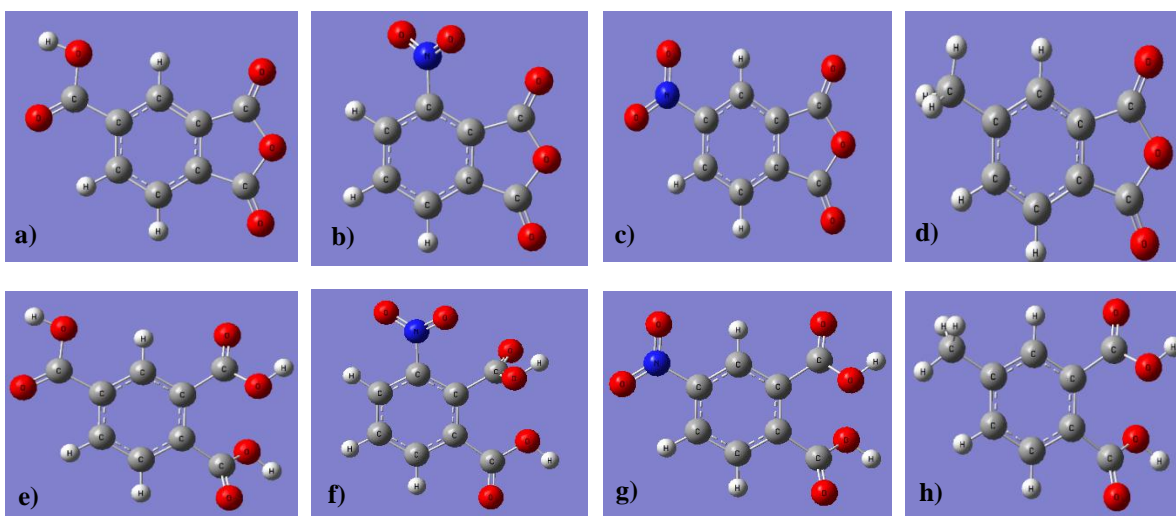
## 5.2 Análisis Estructural.

En una optimización de geometría el programa de mecánica cuántica varía las localizaciones de los núcleos hasta localizar un mínimo en la energía electrónica,  $E_e$ , consiste en muchos cálculos de un solo punto (geometría molecular fija especificada por el usuario), cada punto calculado es seguido por un cálculo de gradiente de energía que ayuda al programa a decidir sobre la próxima geometría a tratar. Los cálculos de optimización geométrica continúan hasta que la magnitud del gradiente sea cercana a cero.

El cálculo de frecuencia vibracional se realiza después de la optimización y sirve para diversos propósitos:

- Constatar que no existan frecuencias imaginarias garantizando que dicha estructura y su energía se encuentren en un mínimo.
- Calcular propiedades termodinámicas como las  $C_{p,m}$  en fase gaseosa.

Las estructuras moleculares y la construcción de la Matriz-Z de los compuestos TMA, 3NFA, 4NFA, 4MFA, TMAac, 3NFAac, 4NFAac, y 4MFAac fueron modeladas con el programa Gauss View.<sup>88</sup> A partir de dichas geometrías iniciales, fueron optimizadas con el método B3LYP<sup>89</sup> y la base 6-311G++\*\*. La Figura 5.1 muestra las estructuras optimizadas de los anhídridos y diácidos estudiados.



**Figura 5.1.** Estructuras optimizadas para los anhídridos: a) TMA, b) 3NFA, c) 4NFA y f) 4MFA, y para los diácidos: e) TMAac, f) 3NFAac, g) 4NFAac y h) 4MFAac.

### 5.3 Análisis Energético.

En Gaussian 09,<sup>90</sup> se pueden obtener propiedades termoquímicas tales como entalpía  $H$ , capacidad calorífica  $C_p$  (g), entropía  $S$ , y energía de Gibbs  $G$ . Para determinar la entalpía (ecuación 5.1) de una molécula se toman en cuenta algunas consideraciones.

$$H(298.15\text{ K}) = E_e + ZPE + RT + H_{\text{rot}} + H_{\text{tras}} + \Delta H_{\text{vib}} \quad (5.1)$$

donde  $E_e$  es la energía de la molécula optimizada por el programa al nivel de teoría Gn,  $ZPE$  es una corrección a la energía vibracional en el punto cero que al sumarse a  $E_e$  resulta  $E_0$  (energía interna), al adicionar el término  $RT$  proporciona la entalpía a 298 K ( $H_0$ ), mientras que los términos restantes corrigen la temperatura a 298.15 K.



Puesto que los términos  $ZPE$  y  $\Delta H_{\text{vib}}$  dependen de las frecuencias vibracionales que presenta la molécula, deben ser escalados por determinados factores de acuerdo al método empleado.<sup>91</sup>

El término  $H_{\text{rot}}$  es una constante obtenida a partir del modelo rotor rígido y equivale a  $3/2 RT$  para moléculas no lineales, mientras que el término  $H_{\text{tras}}$  proviene del modelo del gas ideal y tiene el mismo valor para cualquier tipo de molécula.

Para el presente trabajo cada uno de estos pasos lo sigue el método Gn, hasta llegar a obtener el valor de la entalpía.

### 5.3.1 Métodos Gaussian- $n$ : Procedimiento general para la predicción de energías moleculares.

Los cálculos *ab initio* utilizados en el presente trabajo para determinar las energías de los compuestos se hicieron con la teoría de Gaussian- $n$ , desarrollada por Curtiss et al.<sup>92-94</sup> Estos autores encontraron, al determinar las entalpías de formación para 148 compuestos, una desviación media absoluta (MAD) a partir de valores experimentales de  $6.53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para G2, y  $3.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para G3; y para G4 de  $3.35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  al determinar entalpías de formación para 270 compuestos. Sin embargo, Ruscic<sup>95</sup> ha señalado recientemente que "el MAD es menor que el intervalo de confianza del 95% por un factor de  $(2\pi)^{1/2}$ ". Por lo tanto, el MAD obtenido por Curtiss et al. para G2, G3 y G4, es de  $\pm 16.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\pm 9.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\pm 8.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente.

Las teorías Gn<sup>96</sup> son procedimientos teóricos basados en cálculos *ab initio*. El objetivo general de este método compuesto es obtener:

- Una geometría de equilibrio.
- Una energía electrónica total.
- Un conjunto de frecuencias harmónicas para cada estructura asociada con un mínimo local.

La energía electrónica total,  $E_e$ , corresponde a la energía que el sistema tuviera si los núcleos se mantienen fijos en posiciones correspondientes al potencial mínimo. Las frecuencias harmónicas se utilizan para corregir el valor del punto cero,  $\Delta E(ZPE)$ , y por lo tanto la energía del estado más bajo de vibración de la molécula.

#### 5.3.1.1 Teoría Gaussian-2.<sup>92</sup>

**PASO I:** Obtención de estructuras de equilibrio iniciales así como cálculos de energías del punto cero  $E(ZPE)$  con: HF/6-31G(d).



PASO II: Geometría optimizada con MP2(full)/6-31G(d).

PASO III: Cálculos de correlación electrónica para electrones de valencia mediante una aproximación de núcleo fijo, a nivel MP4/6-311G(d, p).

PASO IV: Correcciones a la  $E(\text{base})$ :

a) Corrección por funciones difusas:  $\Delta E(+)$  = (MP4/6-311+G(d,p)) -  $E(\text{MP4/6-311G(d,p)})$

b) Corrección por funciones de alta polarización sobre átomos no hidrogenados:

$$\Delta E(2df) = E[\text{MP4/6-311G}(2df,p)] - E[\text{MP4/6-311G}(d,p)]$$

c) Corrección por efectos de correlación residual, errores de convergencia en el método MP4 con:

$$\Delta E(\text{QCI}) = E[\text{QCISD}(T)/6-311G(d,p)] - E[\text{MP4/6-311G}(d,p)]$$

PASO V: Cálculo de  $E(\text{combinada})$

$$E(\text{combinada}) = E(\text{base}) + \Delta E(+)$$

PASO VI: Corrección de alto nivel,  $\Delta E(\text{HLC})$ , permite corregir el valor de  $E_e$  para el átomo y la molécula de hidrógeno.

$$\Delta E(\text{HLC}) = -0.19n_\alpha - 5.95n_\beta$$

$$E_e = E(\text{combinado}) + \Delta E(\text{HLC})$$

PASO V:  $E_o(\text{G1}) = E_e + E(\text{ZPE})$

Para la teoría G2 se anexan dos correcciones adicionales para el resultado final de G1 calculadas a nivel MP2.

PASO VI:  $\Delta_1$  corrige la no aditividad de las funciones difusas  $\Delta(+)$  como de las funciones de alta polarización  $\Delta(2df)$ .

$$\Delta_1 = \Delta(+2df) - \Delta(+)$$

donde:  $\Delta(+2df) = E[\text{MP2/6-311+G}(2df,p)] - E[\text{MP2/6-311G}(d,p)]$

$$\Delta(+)$$

$$\Delta(2df) = E[\text{MP2/6-311G}(2df,p)] - E[\text{MP2/6-311G}(d,p)]$$



PASO VII:  $\Delta_2$  es una corrección que anexa una función 3d para átomos no hidrogenados y una función 2d para átomos de hidrógeno.

$$\Delta_2 = E[\text{MP2}/6-311+\text{G}(3\text{df},2\text{p})] - E[\text{MP2}/6-311+\text{G}(2\text{df},\text{p})]$$

PASO VIII: La corrección total queda como:  $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$

$$\begin{aligned} \Delta = & E[\text{MP2}/6-311+\text{G}(3\text{df},2\text{p})] - E[\text{MP2}/6-311\text{G}(2\text{df},\text{p})] \\ & - E[\text{MP2}/6-311+\text{G}(\text{d},\text{p})] + E[\text{MP2}/6-311\text{G}(\text{d},\text{p})] \end{aligned}$$

PASO IX: Corrección de alto nivel:  $\Delta E(\text{HLC}) = -1.14n_\beta$

PASO X:  $E_o(\text{G2}) = E_o(\text{G1}) + \Delta + \Delta E(\text{HLC})$

### 5.3.1.2 Teoría Gaussian-3.<sup>93</sup>

Los pasos I y II no sufren modificaciones. Se usan bases 6-31G(d) para cálculos MP4 y QCISD(T) de los pasos III, IV<sub>(a)</sub>, IV<sub>(b)</sub> y IV<sub>(c)</sub>. La corrección por la no aditividad de las funciones difusas, y de las funciones de alta polarización queda como sigue:

$$\Delta E(\text{G3large}) = E[\text{MP2}(\text{full})/\text{G3large}] - E[\text{MP2}/6-31\text{G}(2\text{df},\text{p})] - E[\text{MP2}/6-31+\text{G}(\text{d})] + E[\text{MP2}/6-31\text{G}(\text{d})]$$

Cálculo de  $E(\text{combinada}) = E[\text{MP4}/6-31\text{G}(\text{d})] + \Delta E(+)$  +  $\Delta E(2\text{df},\text{p})$  +  $\Delta E(\text{QCI})$  +  $\Delta E(\text{G3large})$  +  $\Delta E(\text{SO})$

Corrección de alto nivel,  $\Delta E(\text{HLC})$ , permite corregir el valor de  $E_e$ :

para moléculas:  $\Delta E(\text{HLC}) = -6.386n_\beta - 2.977(n_\alpha - n_\beta)$

para átomos:  $\Delta E(\text{HLC}) = -6.219n_\beta - 1.185(n_\alpha - n_\beta)$

$$E_e = E(\text{combinado}) + \Delta E(\text{HLC})$$

Finalmente:  $E_o(\text{G3}) = E_e(\text{G3}) + \Delta E(\text{ZPE})$

### 5.3.1.3 Teoría Gaussian-4.<sup>94</sup>

Utiliza B3LYP/6-31G(2df,p) para cálculos de energías del punto cero  $E(\text{ZPE})$  en lugar de HF/6-31G(d); y para optimizaciones geométricas en lugar de MP2(full)/6-31G(d). Se conserva la base 6-31G(d) para cálculos MP4.



La corrección por efectos de correlación residual y errores de convergencia en el método MP4 se realiza con  $\Delta E(\text{CC})$  en lugar de  $\Delta E(\text{QCI})$ .

$$\Delta E(\text{CC}) = E[\text{CCSD(T)/6-31G(d)}] - E[\text{MP4/6-31G(d)}]$$

La corrección por la no aditividad de las funciones difusas, y de las funciones de alta polarización queda como sigue:

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{G3LargeXP}) &= E[\text{MP2(full)/G3largeXP}] - E[\text{MP2/6-31G(2df,p)}] - E[\text{MP2/6-31+G(d)}] \\ &+ E[\text{MP2/6-31G(d)}] \end{aligned}$$

Se calcula  $E(\text{HF/limit})$  para obtener otra corrección de la energía :  $\Delta E(\text{HF})$ .

$$\begin{aligned} \text{Cálculo de } E(\text{combinada}) &= E[\text{MP4/6-31G(d)}] + \Delta E(+)+\Delta E(2\text{df,p})+\Delta E(\text{CC})+\Delta E(\text{G3largeXP})+ \Delta E(\text{HF}) + \\ &\Delta E(\text{SO}) \end{aligned}$$

Corrección de alto nivel,  $\Delta E(\text{HLC})$ , permite corregir el valor de  $E_e$ :

para moléculas de capa cerrada:  $\Delta E(\text{HLC}) = -6.947n_\beta$

Para sistemas de capa abierta:  $\Delta E(\text{HLC}) = -7.128n_\beta - 2.441(n_\alpha - n_\beta)$

Para átomos e iones:  $\Delta E(\text{HLC}) = -7.116n_\beta - 1.414(n_\alpha - n_\beta)$

$$E_e(\text{G4}) = E(\text{combinado}) + \Delta E(\text{HLC})$$

Finalmente:  $E_0(\text{G4}) = E_e(\text{G4}) + \Delta E(\text{ZPE})$

#### 5.4 Entalpía de formación.

Debido a que la entalpía es una función de estado, para determinar la entalpía de formación en fase gaseosa de los compuestos estudiados se utilizaron diferentes rutas teóricas, partiendo de las energías obtenidas por los métodos *ab initio*.

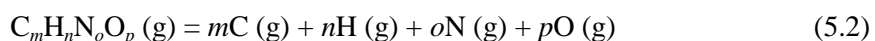
Primero se calcularon las entalpías de formación de moléculas de referencia con el fin de validar que la metodología empleada fuera confiable. Las moléculas de referencia (del apartado 5.5) se escogieron porque sus entalpías de formación en fase gaseosa se encontraron reportadas en la literatura de forma experimental<sup>97</sup> y además porque después se utilizaron para las reacciones isodésmicas.



Una vez que la metodología se aplicó y se validó con los compuestos de referencia, se iniciaron, los cálculos para la obtención de las entalpías de formación en fase gaseosa tanto de los anhídridos como de los diácidos en estudio (apartado 5.5), con los tres niveles de teoría G2, G3 y G4, mediante el programa Gaussian 09.<sup>90</sup> Las estructuras fueron visualizadas usando el programa Chemcraft 1.6.

#### 5.4.1 Reacciones de atomización.

En el proceso de atomización, un compuesto en fase gaseosa se descompone en los átomos que lo constituyen en fase gaseosa. En la ecuación 5.2 se expresa la reacción de atomización para los compuestos en estudio a 0 K.



por lo tanto, la entalpía de atomización se puede expresar de forma general como la ecuación 5.3.

$$\Delta_{at}H^\circ = m\Delta_fH^\circ (C(g), 0 K) + n\Delta_fH^\circ (H(g), 0 K) + o\Delta_fH^\circ (N(g), 0 K) + p\Delta_fH^\circ (O(g), 0 K) - \Delta_fH^\circ (C_m H_n N_o O_p (g), 0 K) \quad (5.3)$$

donde  $\Delta_fH^\circ$  es la entalpía de formación estándar en fase gaseosa a 0 K obtenida experimentalmente, sus valores ya se encuentran reportados en la literatura.<sup>97</sup>

De la misma manera se propone una entalpía de atomización teórica, ecuación 5.4. Donde Gn es la energía calculada a 0 K a partir del método teórico G2, G3 y G4.

$$\Delta_{at}H^\circ = mGn(C(g), 0 K) + nGn (H(g), 0 K) + oGn (N(g), 0 K) + pGn (O(g), 0 K) - Gn (C_m H_n N_o O_p (g), 0 K) \quad (5.4)$$

Igualando las ecuaciones 5.3 y 5.4 resulta la entalpía de formación del compuesto en estudio, ecuación 5.5.

$$\Delta_fH^\circ (C_m H_n N_o O_p (g), 0 K) = Gn (C_m H_n N_o O_p (g), 0 K) - mGn(C(g), 0 K) - nGn (H(g), 0 K) - oGn (N(g), 0 K) - pGn (O(g), 0 K) + m\Delta_fH^\circ (C(g), 0 K) + n\Delta_fH^\circ (H(g), 0 K) + o\Delta_fH^\circ (N(g), 0 K) + p\Delta_fH^\circ (O(g), 0 K) \quad (5.5)$$

El cálculo de la entalpía de formación del compuesto en estudio debe ser corregido a  $T = 298.15 K$  con la ecuación 5.6.

$$\Delta_fH^\circ (C_m H_n N_o O_p (g), 298 K) = \Delta_fH^\circ (C_m H_n N_o O_p (g), 0 K) + \Delta H_T^{calc} (C_m H_n N_o O_p (g)) - m\Delta H_T^{exp}[C(s)] - n/2 \Delta H_T^{exp}[H_2(g)] - n/2 \Delta H_T^{exp}[N_2(g)] - n/2 \Delta H_T^{exp}[O_2(g)] \quad (5.6)$$



$\Delta H_T^{\text{calc}}$ , puede ser determinada de dos formas. Una a través de la diferencia entre la entalpía a la temperatura  $T$  y 0 K calculada a partir de los datos obtenidos con la teoría Gn (Tabla 5.2 y 5.3), en este caso se usan las aproximaciones del rotor rígido y el oscilador armónico para calcular las contribuciones rotacional y vibracional respectivamente. La segunda, sugerida por Radom et al.<sup>98</sup> considera que las vibraciones moleculares con frecuencias inferiores a  $260 \text{ cm}^{-1}$  deben tratarse como rotaciones internas.  $\Delta H_T^{\text{exp}}$  del C(s), H<sub>2</sub>(g) y O<sub>2</sub>(g) son valores en sus estados estándar a 298 K, es decir ( $H_{298} - H_0$ ), los cuales están tabulados en tablas.<sup>97,98</sup>

Con esta consideración y el uso de las relaciones termodinámicas, se calculó la diferencia entre las entalpías a 298,15 y 0 K teniendo en cuenta los términos vibracional, rotacional, traslacional y el término  $PV$ .<sup>99</sup>

#### 5.4.2 Reacciones isodésmicas.

Este tipo de reacciones hipotéticas fueron introducidas en 1965 por Benson<sup>100</sup> y adoptadas por Pople et al.<sup>101</sup> para el cálculo de entalpías de formación por métodos teóricos. Se definen como aquéllas en donde los reactivos y los productos tienen el mismo número y tipo de enlaces pero conectados en diferente forma. Son de gran valor y utilidad, debido a que se pueden predecir entalpías de formación en fase gaseosa de algunos compuestos con gran exactitud. Sin embargo, es conveniente probar varias reacciones isodésmicas, ya que los valores obtenidos pueden variar, dependiendo de la exactitud de las entalpías de formación experimentales de los compuestos utilizados en las mismas, como lo apunta Raghavarchari et al.<sup>102</sup>

Las entalpías de formación en fase gaseosa a 298.15 K calculadas por la teoría G2, G3 y G4 para aquellos compuestos de referencia y de estudio utilizados en las reacciones isodésmicas, se muestran en la sección 5.6.

#### 5.5 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)<sup>89</sup> y la base 6-311G++\*\*. A partir de la ecuación 5.7, deducida por termodinámica estadística,<sup>84</sup> se realiza el cálculo de la variación de la capacidad calorífica a volumen constante en función de la temperatura para una molécula poliatómica.



$$C_v(\text{g}) = 3R + R \sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1\right]^2} \quad (5.7)$$

donde  $\nu_i$  es la frecuencia de vibración del  $i$ -ésimo modo normal de la molécula,  $h$  es la constante de Planck,  $k$  es la constante de Boltzman y  $R$  es la constante de los gases.

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.

## 5.6 Resultados teóricos.

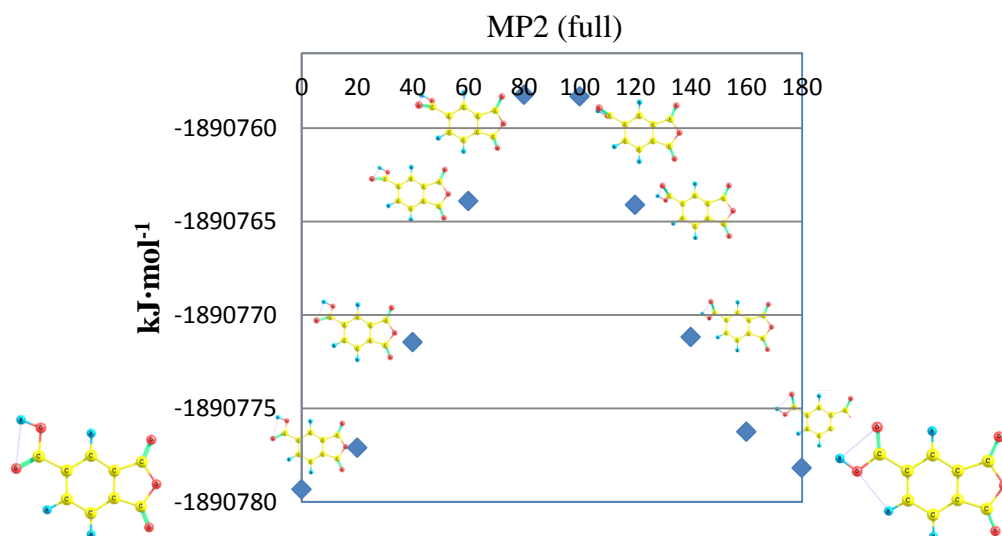
Los cálculos computacionales se realizaron en el laboratorio de Físicoquímica Teórica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, utilizando una computadora Workstation de dos procesadores Intel(R) Xenon(R) CPU X5670 @ 2.93 GHz con 6 Cores cada uno, con 48.0 GB en memoria RAM y 32.0 GB en SWAP con sistema operativo Ubuntu Server 10.04.4 LTS x86\_64, 2 tarjetas gráficas NVIDIA (Quadro 4000) y dos discos duros de 1.0 TB.

Antes de aplicar los métodos Gn, las estructuras moleculares se optimizaron utilizando el funcional de intercambio y correlación B3LYP y la base 6-311G++\*\*. Para la molécula del anhídrido TMA, se determinaron dos conformaciones de mínima energía mediante la rotación del grupo carboxilo desde  $0^\circ$  (confórmero Z) hasta  $180^\circ$  (confórmero E), Tabla 5.1 y Figura 5.2, utilizando el programa Gaussian09 con el método MP2 (full) y base 6-31G (3df, 2p).<sup>103</sup> Se observó una diferencia de  $1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre ambos confórmeros, siendo el más estable el Z.

**Tabla 5.1. Energías calculadas a partir del método MP2 (full) y base 6-31G (3df, 2p).**

Rotación	MP2 (full)	
	hartrees <sup>a</sup>	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$0^\circ$	-720.1706900	-1890779.340
$20^\circ$	-720.1698412	-1890777.111
$40^\circ$	-720.1676874	-1890771.457
$60^\circ$	-720.1648137	-1890763.912
$80^\circ$	-720.1626500	-1890758.231
$100^\circ$	-720.1626806	-1890758.311
$120^\circ$	-720.1648904	-1890764.113
$140^\circ$	-720.1675874	-1890771.194
$160^\circ$	-720.1695129	-1890776.249
$180^\circ$	-720.1702497	-1890778.184

<sup>a</sup>hartrees ( $E_h$ ). 1  $E_h = 2625.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Figura 5.2.** Conformaciones del anhídrido TMA: a) Confórmero Z y b) Confórmero E.

Las entalpías de formación en fase gaseosa a 0 K (ecuación 5.5) para los compuestos de referencia fueron obtenidas con base en reacciones de atomización (ecuación 5.2), usando las energías calculadas en base a la teoría G2, G3 y G4, expuestas en la Tabla 5.2. El valor de esta entalpía se corrige a  $T = 298.15$  K mediante la ecuación 5.6. Los resultados de dichas entalpías calculadas y mostradas en la Tabla 5.3, fueron comparadas con resultados experimentales extraídos de la literatura.

**Tabla 5.2. Energías calculadas a 0 K a partir de la teoría Gn, para los átomos y compuestos de referencia.<sup>a</sup>**

Compuesto	G2		G3		G4	
	$E_0$	$H_{298}$	$E_0$	$H_{298}$	$E_0$	$H_{298}$
C	-37.784301	-37.781940	-37.827717	-37.825356	-37.834168	-37.831808
H	-0.50000	-0.497639	-0.501003	-0.498642	-0.501420	-0.499060
O	-74.98203	-74.979669	-75.030991	-75.02863	-75.045501	-75.043141
N	-54.51796	-54.515599	-54.564343	-54.561982	-54.573666	-54.571306
Metano	-40.410891	-40.407075	-40.457626	-40.453810	-40.465299	-40.461483
Etano	-79.630883	-79.626397	-79.723397	-79.718911	-79.738111	-79.733661
Eteno	-78.415931	-78.411928	-78.507414	-78.503411	-78.521873	-78.517874
Benceno	-231.780531	-231.775082	-232.052179	-232.04673	-232.093978	-232.088577
Acetona	-192.813677	-192.807247	-192.997206	-192.990776	-193.033134	-193.026764
Anh. Maleico	-378.76598	-378.75979	-379.086863	-379.080673	-379.155839	-379.149685
Ac. Maleico	-455.106531	-455.097709	-455.476484	-455.467661	-455.560926	-455.552164
Anh. Ftálico	-532.135589	-532.126846	-532.63707	-532.628329	-532.732303	-532.723658
Anh. Succínico	-379.976429	-379.969525	-380.298147	-380.291243	-380.367586	-380.360719
Nitrometano	-244.679116	-244.673815	-244.865591	-244.86029	-244.913007	-244.907681
Nitroetano	-283.907817	-283.901388	-284.139824	-284.133395	-284.194296	-284.187861
Metanol	-115.534895	-115.530604	-115.629212	-115.624922	-115.651768	-115.64749
Dimetil éter	-154.746674	-154.741333	-154.885918	-154.880577	-154.915522	-154.910235
Ac. Acético	-228.75381	-228.748274	-228.939935	-228.9344	-228.982897	-228.977338
Ac. Butanodioico	-456.325552	-456.31614	-456.69672	-456.687308	-456.781402	-456.772034
Ac. Acético	-228.75381	-228.748274	-228.939935	-228.9344	-228.982897	-228.977338
Ac. Propanoico	-267.979368	-267.972596	-268.211244	-268.204472	-268.261099	-268.254326

<sup>a</sup>hartrees ( $E_h$ ).  $1 E_h = 2625.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

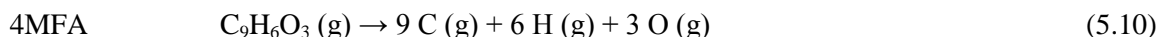
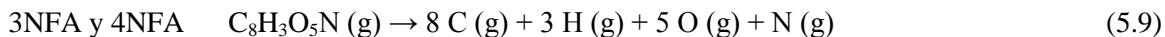
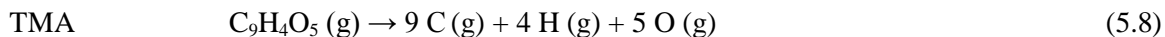
**Tabla 5.3. Entalpía de formación en fase gaseosa corregidas a  $T = 298.15 \text{ K}$ .**<sup>a,b</sup>

Compuesto	G2	G3	G4	Exp. <sup>96</sup>
	$\Delta_f H^\circ (\text{g}), 298.15 \text{ K}$	$\Delta_f H^\circ (\text{g}), 298.15 \text{ K}$	$\Delta_f H^\circ (\text{g}), 298.15 \text{ K}$	$\Delta_f H^\circ (\text{g}), 298.15 \text{ K}$
Metano	-77.75 (2.86)	-75.93 (1.04)	-74.68 (-0.21)	-74.89
Etano	-86.14 (2.29)	-85.26 (1.41)	-83.16 (-0.69)	-83.85
Eteno	53.34 (-0.87)	51.67 (0.80)	52.20 (0.27)	52.47
Benceno	98.81 (-16.39)	85.33 (-2.91)	84.74 (-2.32)	82.42
Acetona	-223.37 (6.22)	-218.91 (1.76)	-217.17 (0.02)	-217.15
Anh. Maleico	-410.49 (10.08)	-406.10 (5.69)	-402.09 (1.68)	-400.41
Ac. Maleico	-680.97 (1.57)	-671.60 (-7.80)	-667.79 (-11.61)	-679.40
Anh. Ftálico	-376.15 (4.46)	-384.70 (13.01)	-379.29 (7.60)	-371.69
Anh. Succínico	-538.70 (10.80)	-531.24 (3.34)	-526.18 (-1.72)	-527.90
Nitrometano	-86.77 (12.29)	-75.60 (1.19)	-78.69 (4.21)	-74.48
Nitroetano	-117.01 (14.08)	-106.13 (3.2)	-108.37 (5.44)	-102.93
Metanol	-206.79 (5.12)	-201.35 (-0.32)	-200.95 (-0.72)	-201.67
Dimetil éter	-192.89 (8.79)	-186.15 (2.05)	-185.11 (1.01)	-184.10
Ac. Acético	-439.90 (7.27)	-432.97 (0.34)	-430.81 (-1.82)	-432.63
Ac. Butanodioico	-831.71 (8.71)	-820.27 (-2.73)	-814.86 (-8.14)	-823.00
Ac. Propanoico	-461.81 (6.01)	-455.74 (-0.06)	-452.5 (-3.30)	-455.80

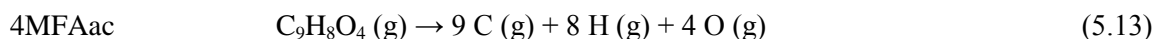
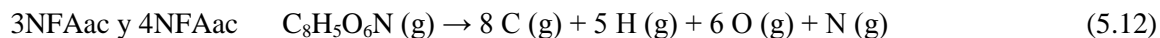
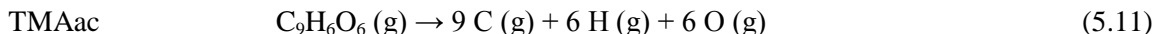
<sup>a</sup>Valores en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . <sup>b</sup>Los valores entre paréntesis son las diferencias entre el valor experimental y el calculado.

Con la validación de la metodología basada en reacciones de atomización para los compuestos de referencia, se aplicó para los anhídridos y diácidos en estudio. Las reacciones de atomización para dichos compuestos se exponen en las ecuaciones 5.8 a 5.13.

Para los anhídridos



Para los diácidos



Las entalpías de formación en fase gaseosa a 0 K para los compuestos de estudio fueron obtenidas con base en las reacciones anteriores de atomización, usando las energías calculadas mediante la teoría G2, G3 y G4, éstas se exponen en la Tabla 5.4. Es importante resaltar, que las energías Gn para el anhídrido TMA se obtuvieron con base en el confórmero de mínima energía (más estable), el tipo Z.

**Tabla 5.4. Energías calculadas a 0 K para los compuestos estudiados a partir de la teoría Gn.<sup>a</sup>**

Compuesto	G2		G3		G4	
	$E_0$	$H_{298}$	$E_0$	$H_{298}$	$E_0$	$H_{298}$
TMA	-720.486114	-720.474411	-721.127358	-721.115656	-721.256894	-721.245333
3NFA	-736.399149	-736.387765	-737.040597	-737.029213	-737.174315	-737.162992
4NFA	-736.407688	-736.396339	-737.048989	-737.03764	-737.182913	-737.171681
4MFA	-571.367309	-571.35661	-571.914518	-571.903819	-572.016885	-572.00629
TMAac	-796.830138	-796.815943	-797.520169	-797.520169	-797.665179	-797.651137
3NFAac	-812.749185	-812.735447	-813.439499	-813.425761	-813.588366	-813.574737
4NFAac	-812.753252	-812.739416	-813.443455	-813.429618	-813.592766	-813.579049
4MFAac	-647.709958	-647.696774	-648.305903	-648.292718	-648.423709	-648.410662

<sup>a</sup>hartrees ( $E_h$ ). 1  $E_h = 2625.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Una vez que se tiene la entalpía de formación en fase gaseosa a 0 K del compuesto en estudio con base en reacciones de atomización, la corrección a  $T = 298.15 \text{ K}$  se realiza mediante el uso de la ecuación 5.6. Los resultados de dichas entalpías calculadas se muestran en la Tabla 5.5. En el capítulo 6, estos valores son comparados con los resultados obtenidos experimentalmente del presente trabajo de investigación.

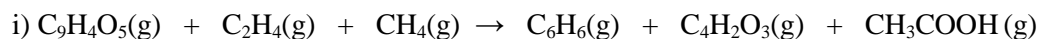
**Tabla 5.5. Entalpía de formación en fase gaseosa de los compuestos de estudio, corregidas a  $T = 298.15 \text{ K}$ .<sup>a,b</sup>**

Compuesto	$\Delta_f H^\circ (\text{g}), 298.15 \text{ K}$		
	G2	G3	G4
TMA	-756.1	-760.5	-751.7
3NFA	-370.7	-370.5	-366.1
4NFA	-393.1	-392.5	-388.8
4MFA	-413.5	-422.8	-416.8
TMAac	-1036.0	-1034.6	-1025.9
3NFAac	-666.2	-660.4	-655.8
4NFAac	-677.0	-671.0	-667.1
4MFAac	-689.6	-693.1	-687.2

<sup>a</sup>Valores en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

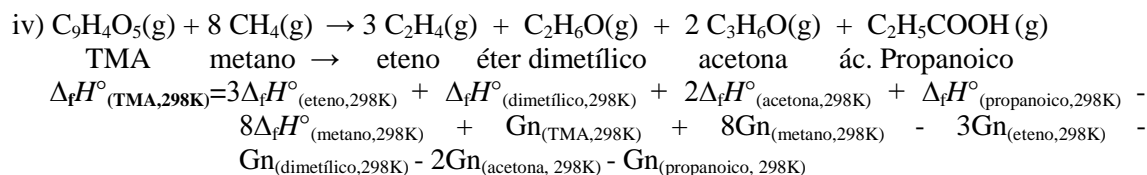
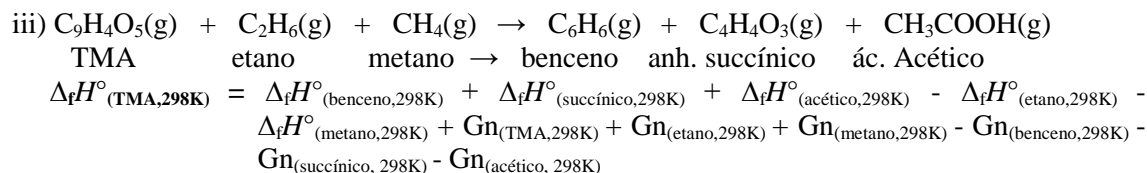
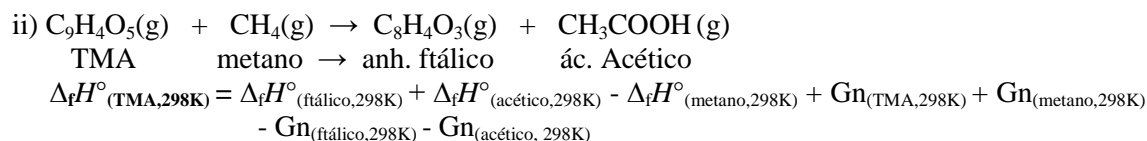
De acuerdo con lo anterior, la entalpía de formación en fase gaseosa de los compuestos en estudio, también se pueden calcular a través de reacciones isodésmicas, se propusieron cuatro para cada anhídrido y tres para cada diácido como sigue:

- Isodésmicas para el anhídrido TMA:

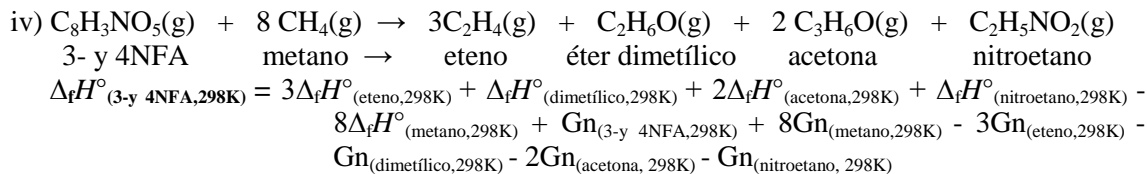
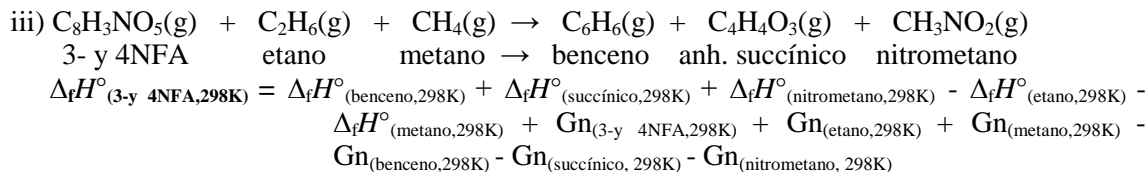
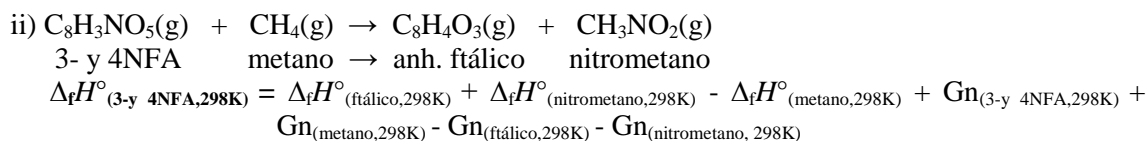
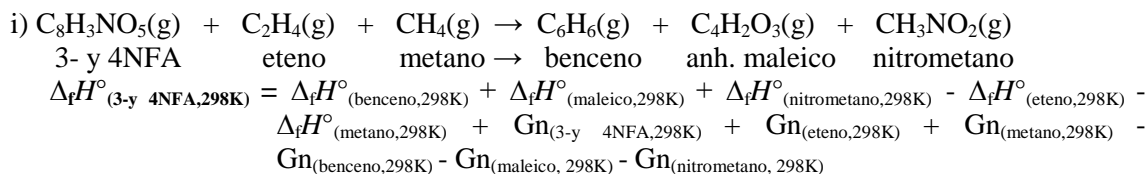


TMA                    eteno                    metano                    →                    benceno                    anh. maleico                    ác. acético

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ (\text{TMA}, 298\text{K}) = & \Delta_f H^\circ (\text{benceno}, 298\text{K}) + \Delta_f H^\circ (\text{maleico}, 298\text{K}) + \Delta_f H^\circ (\text{acético}, 298\text{K}) - \Delta_f H^\circ (\text{eteno}, 298\text{K}) - \\ & \Delta_f H^\circ (\text{metano}, 298\text{K}) + \text{Gn}_{(\text{TMA}, 298\text{K})} + \text{Gn}_{(\text{eteno}, 298\text{K})} + \text{Gn}_{(\text{metano}, 298\text{K})} - \text{Gn}_{(\text{benceno}, 298\text{K})} - \\ & \text{Gn}_{(\text{maleico}, 298\text{K})} - \text{Gn}_{(\text{acético}, 298\text{K})} \end{aligned}$$

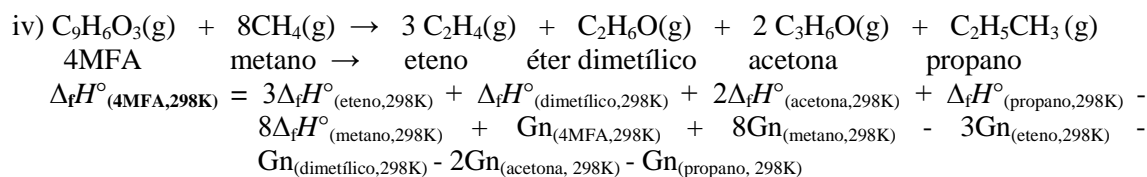
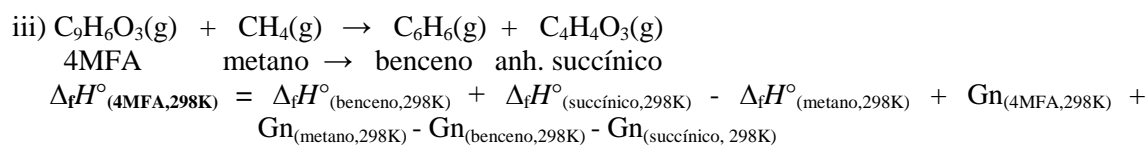
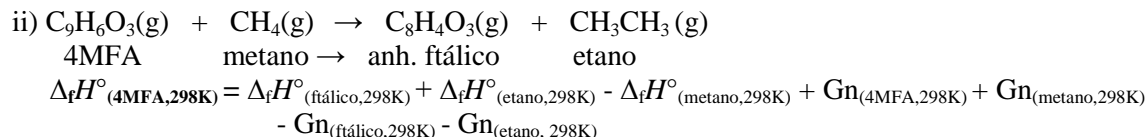
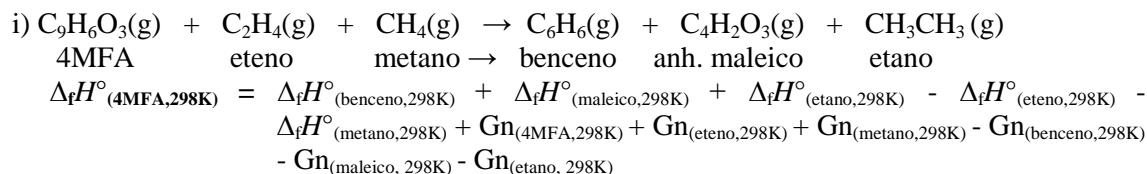


- Isodésmicas para los isómeros 3NFA y 4NFA:

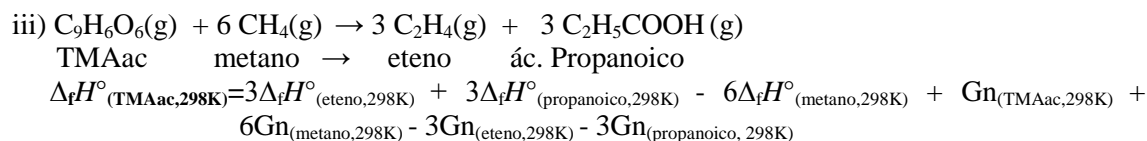
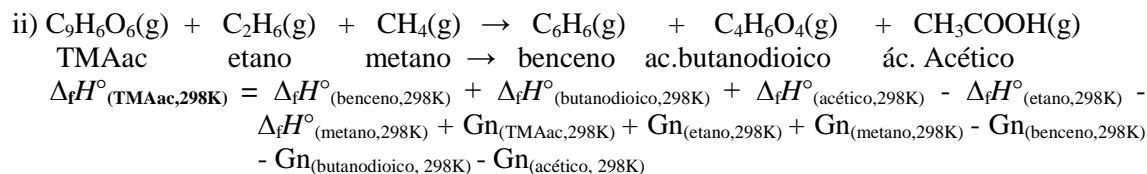
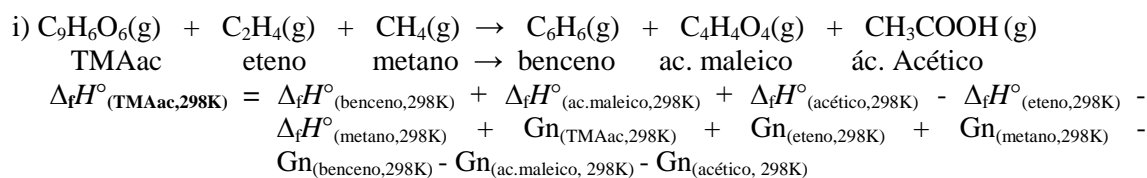




- Isodésmicas para el anhídrido 4MFA:

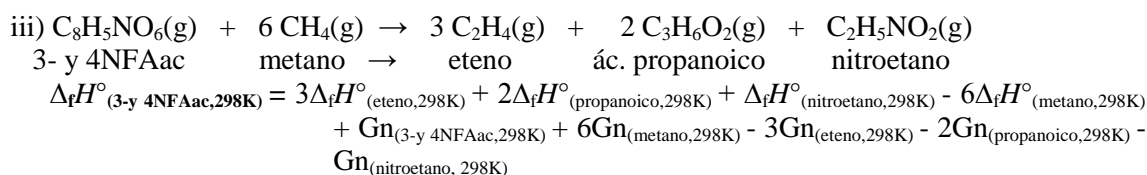
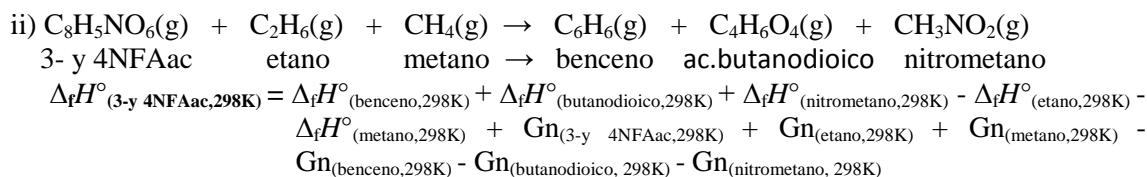
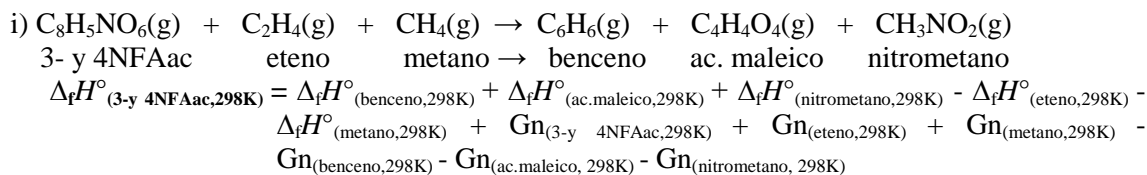


- Isodésmicas para el anhídrido TMAac:

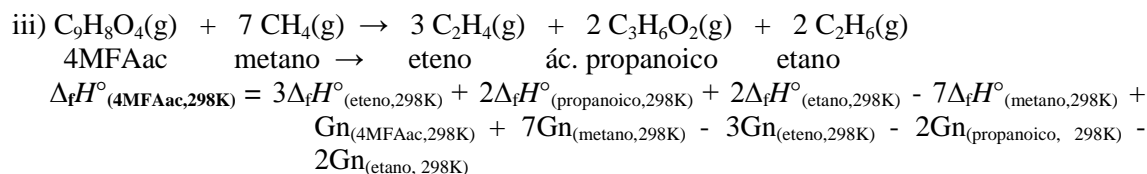
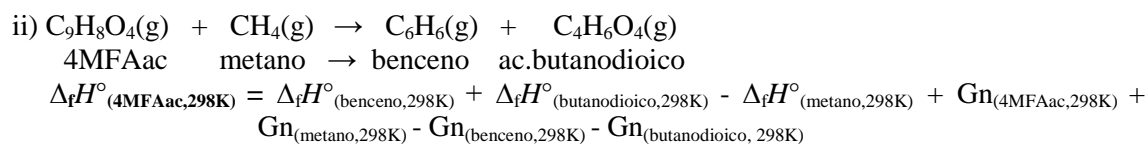
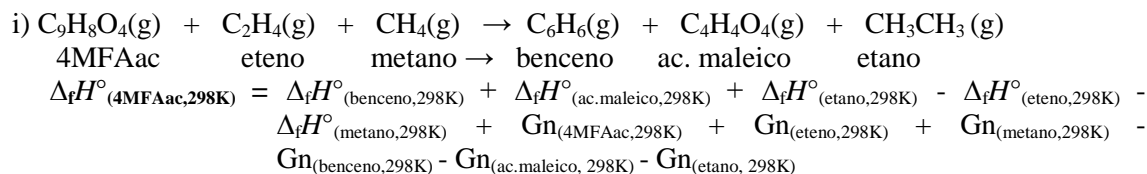




- Isodésmicas para los isómeros 3NFAac y 4NFAac:



- Isodésmicas para el anhídrido 4MFAac:



De esta manera, el valor obtenido para la entalpía de formación en fase gaseosa con la reacción isodésmica correspondiente (Tabla 5.6 y 5.7), se comparará con el valor experimental expuesto en el capítulo 6, para identificar la mejor aproximación.



**Tabla 5.6. Entalpías de formación en fase gaseosa calculadas con la teoría Gn para los anhídridos en estudio, mediante reacciones isodésmicas.**

Compuesto	Método Gn	$\Delta_f H^\circ_{(g, 298K)} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			
		Isodésmica i	Isodésmica ii	Isodésmica iii	Isodésmica iv
TMA	G2	-757.1	-747.2	-759.6	-754.3
	G3	-759.2	-748.2	-762.2	-759.9
	G4	-752.1	-743.6	-754.6	-749.6
3NFA	G2	-366.7	-356.8	-369.2	-360.9
	G3	-368.4	-357.4	-371.4	-366.6
	G4	-362.6	-354.5	-365.0	-357.3
4NFA	G2	-389.1	-379.2	-391.5	-383.3
	G3	-390.4	-379.4	-393.4	-388.6
	G4	-385.2	-377.1	-387.7	-380.0
4MFA	G2	-419.5	-409.6	-421.9	-394.0
	G3	-420.5	-409.5	-423.4	-416.0
	G4	-418.1	-410.0	-420.6	-416.4

**Tabla 5.7. Entalpías de formación en fase gaseosa calculadas con la teoría Gn para los diácidos en estudio, mediante reacciones isodésmicas.**

Compuesto	Método Gn	$\Delta_f H^\circ_{(g, 298K)} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
		Isodésmica i	Isodésmica ii	Isodésmica iii
TMAac	G2	-1045.5	-1041.5	-1037.7
	G3	-1046.8	-1042.4	-1038.7
	G4	-1041.7	-1037.3	-1033.7
3NFAac	G2	-670.7	-666.7	-659.8
	G3	-671.8	-667.4	-661.2
	G4	-665.2	-660.7	-654.5
4NFAac	G2	-681.5	-677.5	-670.6
	G3	-682.4	-677.9	-671.7
	G4	-676.9	-672.4	-666.2
4MFAac	G2	-704.1	-700.1	-695.6
	G3	-704.2	-699.8	-695.3
	G4	-701.9	-697.5	-692.9

Los resultados de capacidad calorífica en fase gaseosa para los anhídridos y diácidos se presentan en la Tabla 5.8 y 5.9 respectivamente, en el intervalo de (296 a 364) K. El ajuste de los datos se realizó con una ecuación cúbica, las curvas de capacidad calorífica con coeficiente de correlación del 0.9999 se muestran en la Figura 5.3 y 5.4. Y las ecuaciones (5.14) a (5.21) de  $C_{p,m}(g)$  como función de la temperatura se derivaron de las frecuencias vibracionales a partir de sus geometrías optimizadas utilizando el funcional de intercambio y correlación B3LYP con la base 6-311G++\*\*.

**Tabla 5.8. Resultados de  $C_{p,m}(g)$  de los anhídridos.**

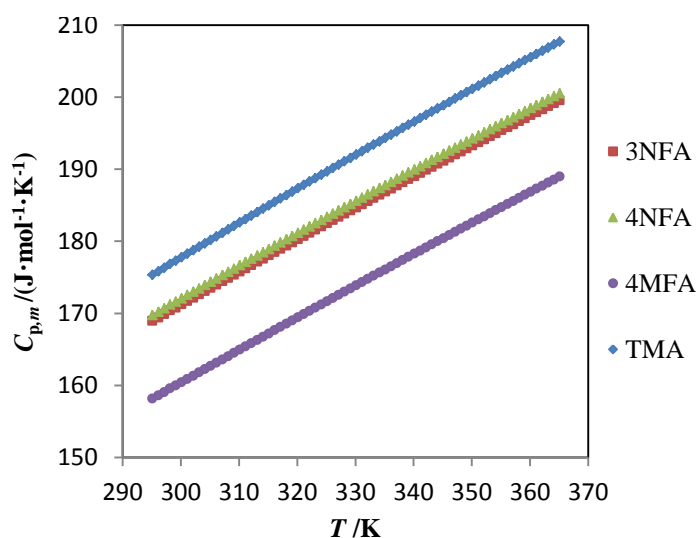
$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$					$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$				
$T/\text{K}$	TMA	3NFA	4NFA	4MFA	$T/\text{K}$	TMA	3NFA	4NFA	4MFA
296	175.82	169.41	170.21	158.59	332	192.94	185.55	186.48	174.75
<b>298.15</b>	<b>176.87</b>	<b>170.39</b>	<b>171.21</b>	<b>159.57</b>	334	193.87	186.42	187.35	175.63
300	177.77	171.24	172.06	160.42	336	194.78	187.29	188.23	176.50
302	178.74	172.15	172.98	161.32	338	195.70	188.15	189.10	177.38
304	179.71	173.07	173.90	162.23	340	196.61	189.02	189.96	178.25
306	180.68	173.97	174.82	163.14	342	197.52	189.88	190.83	179.12
308	181.64	174.88	175.74	164.04	344	198.43	190.73	191.69	179.99
310	182.60	175.78	176.65	164.94	346	199.33	191.59	192.54	180.85
312	183.55	176.69	177.55	165.85	348	200.23	192.44	193.40	181.72
314	184.51	177.58	178.46	166.74	350	201.12	193.28	194.25	182.58
316	185.46	178.48	179.36	167.64	352	202.01	194.13	195.10	183.43
318	186.40	179.37	180.26	168.54	354	202.90	194.97	195.94	184.29
320	187.35	180.26	181.16	169.43	356	203.78	195.81	196.78	185.14
322	188.29	181.15	182.05	170.32	358	204.67	196.64	197.62	185.99
324	189.23	182.04	182.94	171.21	360	205.54	197.47	198.46	186.84
326	190.16	182.92	183.83	172.10	362	206.42	198.30	199.29	187.69
328	191.09	183.80	184.72	172.98	364	207.29	199.13	200.12	188.53
330	192.02	184.68	185.60	173.87					

$$C_{p,m}(g)/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -4.17\cdot 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 1.07\cdot 10^{-5} (T/\text{K})^2 + 5.93\cdot 10^{-1} (T/\text{K}) + 10.31 \quad (r^2=0.999) \quad (5.14)$$

$$C_{p,m}(g)/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -4.84\cdot 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 1.25\cdot 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 5.13\cdot 10^{-1} (T/\text{K}) + 19.12 \quad (r^2=0.999) \quad (5.15)$$

$$C_{p,m}(g)/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -4.04\cdot 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 2.09\cdot 10^{-5} (T/\text{K})^2 + 5.58\cdot 10^{-1} (T/\text{K}) + 13.60 \quad (r^2=0.999) \quad (5.16)$$

$$C_{p,m}(g)/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -7.02\cdot 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 4.30\cdot 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 3.86\cdot 10^{-1} (T/\text{K}) + 24.75 \quad (r^2=0.999) \quad (5.17)$$

**Figura 5.3.** Curvas de capacidad calorífica en fase gaseosa en función de la temperatura para los anhídridos en estudio.

**Tabla 5.9. Resultados de  $C_{p,m}(g)$  de los diácidos.**

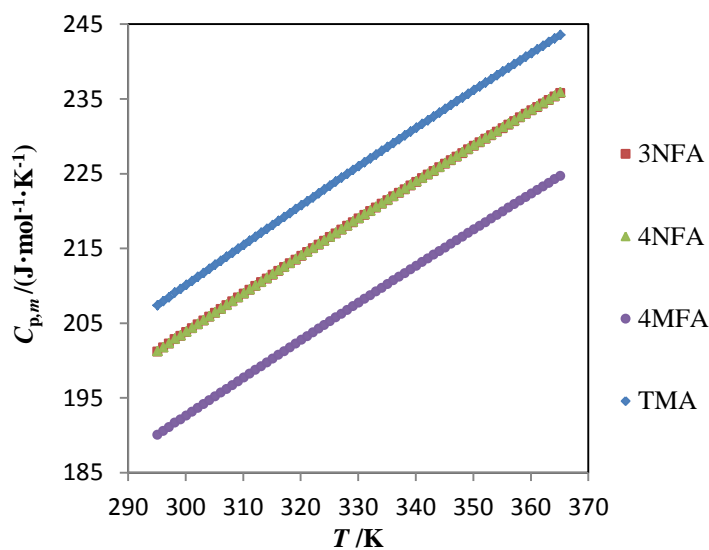
$C_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$									
$T/\text{K}$	TMAAc	3NFAAc	4NFAAc	4MFAAc	$T/\text{K}$	TMAAc	3NFAAc	4NFAAc	4MFAAc
296	207.90	201.69	201.77	190.53	332	227.02	219.94	220.05	208.70
<b>298.15</b>	<b>209.07</b>	<b>202.80</b>	<b>202.89</b>	<b>191.64</b>	334	228.05	220.92	221.04	209.69
300	210.08	203.76	203.85	192.58	336	229.07	221.90	222.02	210.68
302	211.16	204.79	204.88	193.61	338	230.10	222.88	223.00	211.66
304	212.24	205.83	205.91	194.63	340	231.12	223.86	223.97	212.64
306	213.32	206.85	206.94	195.65	342	232.13	224.83	224.95	213.62
308	214.39	207.88	207.97	196.66	344	233.14	225.80	225.92	214.60
310	215.46	208.90	208.99	197.68	346	234.15	226.76	226.88	215.57
312	216.53	209.92	210.01	198.69	348	235.16	227.72	227.85	216.54
314	217.59	210.93	211.03	199.70	350	236.16	228.68	228.80	217.51
316	218.65	211.95	212.05	200.71	352	237.16	229.63	229.76	218.47
318	219.71	212.96	213.06	201.72	354	238.15	230.58	230.71	219.44
320	220.76	213.96	214.07	202.72	356	239.14	231.53	231.66	220.40
322	221.81	214.97	215.07	203.72	358	240.13	232.48	232.61	221.35
324	222.86	215.97	216.07	204.72	360	241.11	233.42	233.55	222.31
326	223.91	216.97	217.07	205.72	362	242.09	234.35	234.49	223.26
328	224.95	217.96	218.07	206.72	364	243.07	235.29	235.42	224.21
330	225.98	218.95	219.06	207.71					

$$C_{p,m}(\text{g})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -4.61\cdot 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 2.41\cdot 10^{-5} (T/\text{K})^2 + 6.52\cdot 10^{-1} (T/\text{K}) + 24.66 \quad (r^2=0.999) \quad (5.18)$$

$$C_{p,m}(\text{g})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -4.60\cdot 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 5.35\cdot 10^{-5} (T/\text{K})^2 + 6.10\cdot 10^{-1} (T/\text{K}) + 28.48 \quad (r^2=0.999) \quad (5.19)$$

$$C_{p,m}(\text{g})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -4.69\cdot 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 5.86\cdot 10^{-5} (T/\text{K})^2 + 6.10\cdot 10^{-1} (T/\text{K}) + 28.26 \quad (r^2=0.999) \quad (5.20)$$

$$C_{p,m}(\text{g})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -7.47\cdot 10^{-7} (T/\text{K})^3 + 4.45\cdot 10^{-4} (T/\text{K})^2 + 4.47\cdot 10^{-1} (T/\text{K}) + 30.45 \quad (r^2=0.999) \quad (5.21)$$

**Figura 5.4.** Curvas de capacidad calorífica en fase gaseosa en función de la temperatura para los diácidos en estudio.



Se verá en el capítulo 6, que para determinar la entalpía de formación en fase gaseosa a la temperatura de 298.15 K, se requiere de la entalpía de sublimación (ecuación 5.22) y de la entalpía estándar de formación en fase cristalina, ambas a  $T = 298.15$  K.

Como las entalpías de sublimación se obtienen experimentalmente a la  $T_m$ , se hace uso de las capacidades caloríficas en fase gaseosa ( $C_{p,m}(g)$ ) obtenidas por cálculos teóricos, junto con los valores de las capacidades caloríficas en fase cristalina ( $C_{p,m}(cr)$ ) determinadas experimentalmente, esto para calcular el  $\Delta C_{p,m}$  involucrado en la ecuación 5.22.

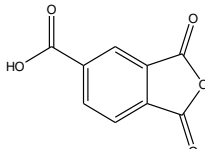
$$\Delta_{\text{sub}}H_m(T = 298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H_m(T_m) - \int_{298.15 \text{ K}}^{T_m} \Delta C_{p,m} dT \quad (5.22)$$

## 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 6.1 Resultados de análisis térmico para los anhídridos con el DSC 2010.

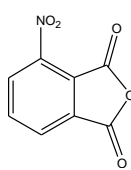
La pureza reportada por el proveedor para cada compuesto se encuentra en el intervalo de 92% a 98%. Después de recristalizaciones sucesivas (sección 2.3.1), los resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión para los anhídridos TMA, 3NFA, 4NFA y 4MFA, determinados por el calorímetro DSC 2010, se muestran de la Tabla 6.1 a la 6.4. Dichos resultados expuestos son confiables, debido a la calibración previa del equipo (sección 2.2.1), además, cabe señalar que no se observaron señales térmicas antes del pico de fusión. Las incertidumbres asignadas son dos veces la desviación estándar de la media de cinco a siete corridas independientes.

**Tabla 6.1. Resultados de los experimentos de fusión para el TMA.<sup>a</sup>**

Compuesto	masa /mg	$10^2 x$	$T_{\text{fus}}$ /K	$\Delta_{\text{fus}}H$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
	1.0890	99.80	438.27	34.55
	1.2341	99.73	438.40	35.78
	1.0699	99.80	438.38	33.56
	1.2235	99.75	438.53	34.44
	1.1289	99.87	437.83	35.01
		$99.79 \pm 0.05$	$438.28 \pm 0.24$	$34.67 \pm 0.73$

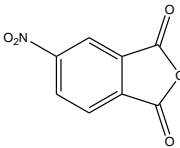
<sup>a</sup> Para todos los experimentos la velocidad de calentamiento en atmósfera de nitrógeno fue de 1°C·min<sup>-1</sup>.

**Tabla 6.2. Resultados de los experimentos de fusión para el 3NFA.<sup>a</sup>**

Compuesto	masa /mg	$10^2 x$	$T_{\text{fus}}$ /K	$\Delta_{\text{fus}}H$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
	1.6421	99.94	434.48	20.17
	1.5993	99.92	434.57	20.03
	1.5477	99.94	434.40	20.64
	1.5641	99.93	434.41	20.25
	1.9178	99.93	434.54	20.46
	1.6214	99.79	434.23	20.23
	$99.91 \pm 0.02$	$434.44 \pm 0.06$	$20.30 \pm 0.08$	

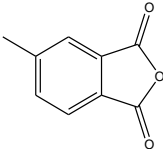
<sup>a</sup> Para todos los experimentos la velocidad de calentamiento en atmósfera de nitrógeno fue de 1°C·min<sup>-1</sup>.

**Tabla 6.3. Resultados de los experimentos de fusión para el 4NFA.<sup>a</sup>**

Compuesto	masa /mg	$10^2 x$	$T_{\text{fus}}$ /K	$\Delta_{\text{fus}}H$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
	1.4343	99.40	389.74	22.23
	1.6621	99.65	389.69	23.56
	1.8889	99.50	389.82	22.44
	1.9333	99.56	389.14	23.01
	1.2634	99.61	389.60	22.53
	1.7467	99.45	390.37	22.43
	1.7692	99.50	389.86	23.01
	$99.52 \pm 0.06$	$389.75 \pm 0.28$	$22.74 \pm 0.36$	

<sup>a</sup> Para todos los experimentos la velocidad de calentamiento en atmósfera de nitrógeno fue de 1°C·min<sup>-1</sup>.

**Tabla 6.4. Resultados de los experimentos de fusión para el 4MFA.a**

Compuesto	masa /mg	$10^2 x$	$T_{\text{fus}}$ /K	$\Delta_{\text{fus}}H$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
	2.5463	99.47	363.17	18.76
	1.1965	99.46	363.28	19.45
	3.2081	99.44	363.24	19.29
	1.5889	99.48	363.00	18.15
	2.7130	99.55	363.01	18.68
	2.3410	99.44	363.25	18.57
		$99.47 \pm 0.04$	$363.16 \pm 0.10$	$18.82 \pm 0.40$

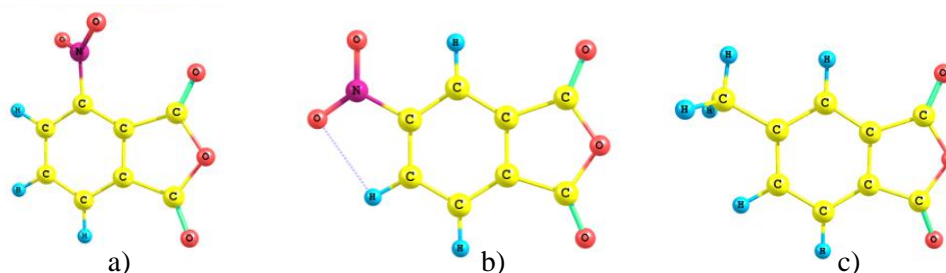
<sup>a</sup> Para todos los experimentos la velocidad de calentamiento en atmósfera de nitrógeno fue de 1°C·min<sup>-1</sup>.

La temperatura y entalpías de fusión son propiedades que dependen de la red cristalina que forma el compuesto en fase condensada, en base a sus interacciones intra e intermoleculares. Los resultados muestran que la entalpía de fusión para los anhídridos presenta la siguiente tendencia:

$$\Delta_{\text{fus}}H(\text{TMA}) > \Delta_{\text{fus}}H(4\text{NFA}) > \Delta_{\text{fus}}H(3\text{NFA}) > \Delta_{\text{fus}}H(4\text{MFA})$$

lo que indica que la sustancia con mayor energía de cohesión en el cristal es el anhídrido que presenta el grupo -COOH. Esto era de esperarse, ya que como se puede ver en la Figura 1.13 (sección 1.3), están presentes interacciones intermoleculares por enlaces de hidrógeno entre los hidrógenos aromáticos y los oxígenos del grupo carbonilo C-H...O=C, las cuales son las de mayor fuerza.

Respecto a los anhídridos 3NFA, 4NFA y 4MFA, no se encontraron sus reportes cristalográficos, sin embargo, estos resultados se pueden explicar por el hecho de que en los compuestos con grupo funcional nitro, las cargas formales sobre los átomos de oxígeno y de nitrógeno generan interacciones de tipo electrostático que incrementan la energía de cohesión del cristal. Por otro lado, de acuerdo con las estructuras de los compuestos optimizadas por G4, mostradas en la Figura 6.1, se puede observar que la posición del grupo nitro en el anhídrido 3NFA puede provocar un impedimento estérico de los pares de electrones del oxígeno unido al átomo de nitrógeno, con respecto a los electrones del grupo carbonilo más próximo, lo que posiblemente debilite las interacciones en el 3NFA en relación a su isómero 4NFA. Respecto al 4MFA, el metilo como grupo electrodonador y causante de impedimentos estéricos debido a su volumen, hace que las interacciones intermoleculares se debiliten. Por tal razón, la temperatura y entalpía de fusión sea la de menor magnitud.



**Figura 6.1.** Estructura optimizada por G4 para los anhídridos: a) 3NFA, b) 4NFA y c) 4MFA.

Por lo concerniente a la pureza, se puede observar que este parámetro cae por arriba del 99%, por tanto, la recristalización fue un método eficaz para la purificación de estos compuestos.

## 6.2 Resultados de análisis térmico para los diácidos con el DSC7.

La pureza de los diácidos se encontraba en el intervalo de 92% a 99%, después de recristalizaciones sucesivas (sección 2.3.1), los resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión de los diácidos TMAAc, 3NFAAc, 4NFAAc y 4MFAAc, determinados por el calorímetro DSC7, se muestran de la Tabla 6.5 a la 6.8. Dichos resultados expuestos son confiables, debido a la calibración previa del equipo (sección 2.2.2), y a que no se observaron señales antes del pico de fusión.

Las incertidumbres asignadas son dos veces la desviación estándar de la media de cinco corridas independientes.

**Tabla 6.5. Resultados de los experimentos de fusión para el TMAAc.<sup>a</sup>**

Compuesto	masa /mg	$10^2 x$	$T_{fus}$ /K	$\Delta_{fus}H$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
	6.4133	99.28	520.54	54.41
	4.6099	99.33	523.17	57.33
	5.2385	99.30	521.86	57.83
	6.2009	99.62	521.62	56.76
		$99.38 \pm 0.16$	$521.80 \pm 1.08$	$56.58 \pm 1.52$

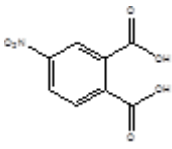
<sup>a</sup> Para todos los experimentos la velocidad de calentamiento en atmósfera de nitrógeno fue de 3°C·min<sup>-1</sup>.

**Tabla 6.6. Resultados de los experimentos de fusión para el 3NFAAc.<sup>a</sup>**

Compuesto	masa /mg	$10^2 x$	$T_{fus}$ /K	$\Delta_{fus}H$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
	8.0456	99.56	496.50	55.74
	6.6944	99.88	496.51	55.46
	7.8532	99.61	496.22	55.80
	6.2452	99.66	496.51	54.24
		$99.68 \pm 0.14$	$496.43 \pm 0.15$	$55.31 \pm 0.73$

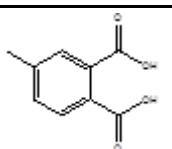
<sup>a</sup> Para todos los experimentos la velocidad de calentamiento en atmósfera de nitrógeno fue de 3°C·min<sup>-1</sup>.

**Tabla 6.7. Resultados de los experimentos de fusión para el 4NFAac.<sup>a</sup>**

Compuesto	masa /mg	$10^2 x$	$T_{\text{fus}}$ /K	$\Delta_{\text{fus}}H$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
	7.3462	99.45	439.25	37.37
	7.4402	99.10	440.94	37.11
	8.0519	99.22	439.99	36.99
	6.9005	99.36	440.10	36.60
	6.9367	99.00	439.91	37.15
		$99.23 \pm 0.16$	$440.04 \pm 0.54$	$37.04 \pm 0.26$

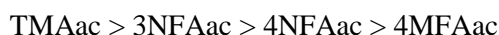
<sup>a</sup> Para todos los experimentos la velocidad de calentamiento en atmósfera de nitrógeno fue de 3°C·min<sup>-1</sup>.

**Tabla 6.8. Resultados de los experimentos de fusión para el 4MFAac.<sup>a</sup>**

Compuesto	masa /mg	$10^2 x$	$T_{\text{fus}}$ /K	$\Delta_{\text{fus}}H$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
	6.6092	99.45	420.0	36.33
	7.5487	99.60	421.9	33.21
	8.6788	99.56	422.0	37.07
	6.3383	99.72	420.9	35.25
		$99.58 \pm 0.11$	$421.19 \pm 0.97$	$35.47 \pm 1.68$

<sup>a</sup> Para todos los experimentos la velocidad de calentamiento en atmósfera de nitrógeno fue de 3°C·min<sup>-1</sup>.

Los resultados muestran que la temperatura y entalpía de fusión para los diácidos presentan la siguiente tendencia:



los valores de entalpía de fusión tanto del diácido 3NFAac como del triácido TMAac, son muy semejantes ya que cada uno de ellos forma 4 enlaces por puente de hidrógeno con 3 moléculas vecinas, Figuras 1.8 y 1.14 (sección 1.3), respectivamente. Como para el isómero 4NFAac, no se tiene el reporte de la estructura cristalográfica, es difícil poder explicar el por qué presenta una entalpía de fusión mucho menor que su isómero, sin embargo, la razón podría deberse a que preferentemente puede presentar interacciones intramoleculares en relación a las intermoleculares con sus moléculas vecinas. El diácido 4MFAac, posiblemente sea el de menor valor en entalpía de fusión debido a que el grupo metilo puede estar causando impedimentos estéricos debido a su volumen.

Por otro lado, si comparamos las energías de fusión de los cuatro anhídridos con los cuatro diácidos respectivos, se observa que la presencia de grupos carboxílicos incrementan la energía necesaria para transferir un mol de sustancia de su fase sólida a su fase líquida, debido a los enlaces de hidrógeno existentes en la fase cristalina.



### 6.3 Capacidad calorífica en fase cristalina.

#### 6.3.1 Para los anhídridos utilizando el DSC 2010.

Los resultados de capacidad calorífica en fase cristalina para los anhídridos se presentan en la Tabla 6.9, en el intervalo de (293.15 a 323.15) K. El ajuste de los datos se realizó con una ecuación cúbica, las curvas de capacidad calorífica con coeficiente de correlación del 0.99 se muestran en la Figura 6.2. Y las ecuaciones 6.1 a 6.4 de  $C_{p,m}(cr)$  como función de la temperatura se derivaron de los resultados experimentales obtenidos por calorimetría diferencial de barrido.

**Tabla 6.9. Resultados de  $C_{p,m}$  para los anhídridos.**

$T/K$	$C_{p,m}/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$			
	TMA	3NFA	4NFA	4MFA
293	238.43	220.34	171.91	168.95
294	239.20	220.92	172.86	169.44
295	239.77	221.50	174.38	169.92
296	240.35	222.27	174.94	170.41
297	240.92	222.66	176.12	170.90
<b>298.15</b>	<b>241.50</b>	<b>223.24</b>	<b>177.08</b>	<b>171.55</b>
299	242.08	223.43	178.51	172.03
301	243.23	224.59	179.81	173.17
302	243.81	224.98	180.27	173.65
303	244.19	225.36	180.72	174.14
304	244.77	225.75	180.89	174.63
305	245.34	226.33	181.06	175.11
306	245.92	226.91	181.24	175.44
307	246.50	227.49	181.39	175.76
308	246.88	227.87	181.58	176.25
309	247.27	228.45	182.05	176.57
310	247.84	228.84	182.51	177.06
311	248.23	229.03	182.97	177.71
312	248.80	229.23	183.44	178.19
313	249.19	229.61	183.90	178.68
314	249.76	230.00	184.64	179.17
315	250.15	230.19	185.39	179.82
316	250.72	230.96	186.12	180.30
317	251.30	231.35	186.86	180.95
318	252.07	231.74		181.44
319	252.64	232.12		182.09
320	253.41	232.70		182.57
321	253.99	233.09		183.22
322	254.76	233.47		183.87
323	255.33	234.05		184.52

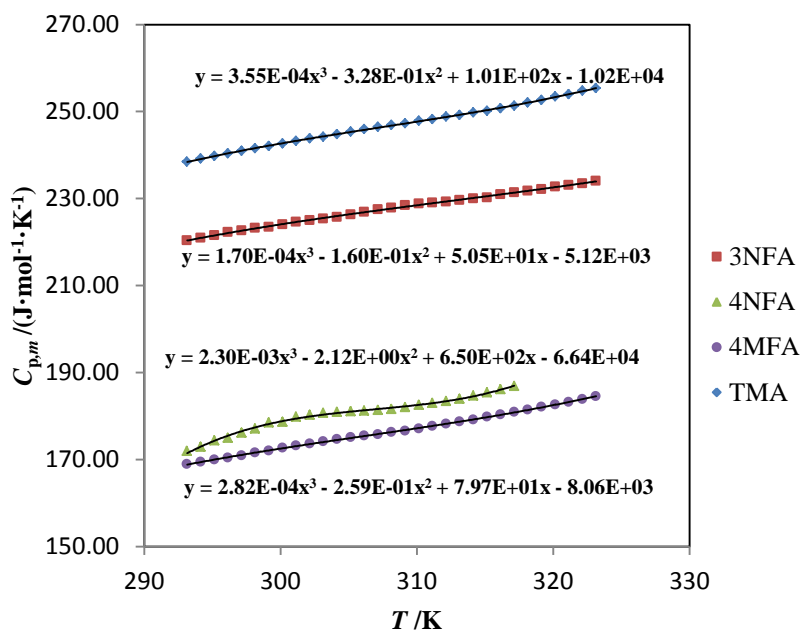


$$C_{p,m}(\text{cr})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = (3.55 \pm 0.32) \cdot 10^{-4} (T/\text{K})^3 - (3.28 \pm 0.29) \cdot 10^{-1} (T/\text{K})^2 + (1.01 \pm 0.09) \cdot 10^2 (T/\text{K}) - (1.02 \pm 0.09) \cdot 10^4 \quad (r^2=0.999) \quad (6.1)$$

$$C_{p,m}(\text{cr})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = (1.70 \pm 0.53) \cdot 10^{-4} (T/\text{K})^3 - (1.60 \pm 0.49) \cdot 10^{-1} (T/\text{K})^2 + (5.05 \pm 1.50) \cdot 10^1 (T/\text{K}) - (5.12 \pm 1.54) \cdot 10^3 \quad (r^2=0.998) \quad (6.2)$$

$$C_{p,m}(\text{cr})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = (2.30 \pm 0.20) \cdot 10^{-3} (T/\text{K})^3 - (2.12 \pm 0.18) (T/\text{K})^2 + (6.50 \pm 0.55) \cdot 10^2 (T/\text{K}) - (6.64 \pm 0.56) \cdot 10^4 \quad (r^2=0.995) \quad (6.3)$$

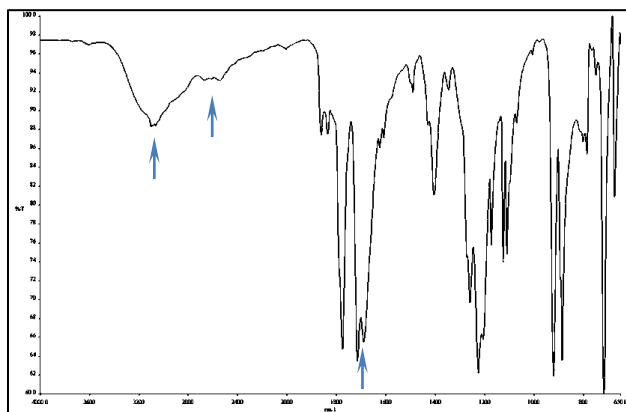
$$C_{p,m}(\text{cr})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = (2.82 \pm 0.34) \cdot 10^{-4} (T/\text{K})^3 - (2.59 \pm 0.32) \cdot 10^{-1} (T/\text{K})^2 + (7.97 \pm 0.98) \cdot 10^1 (T/\text{K}) - (8.06 \pm 1.01) \cdot 10^3 \quad (r^2=0.999) \quad (6.4)$$



**Figura 6.2.** Curvas de capacidad calorífica en función de la temperatura para los anhídridos en estudio.

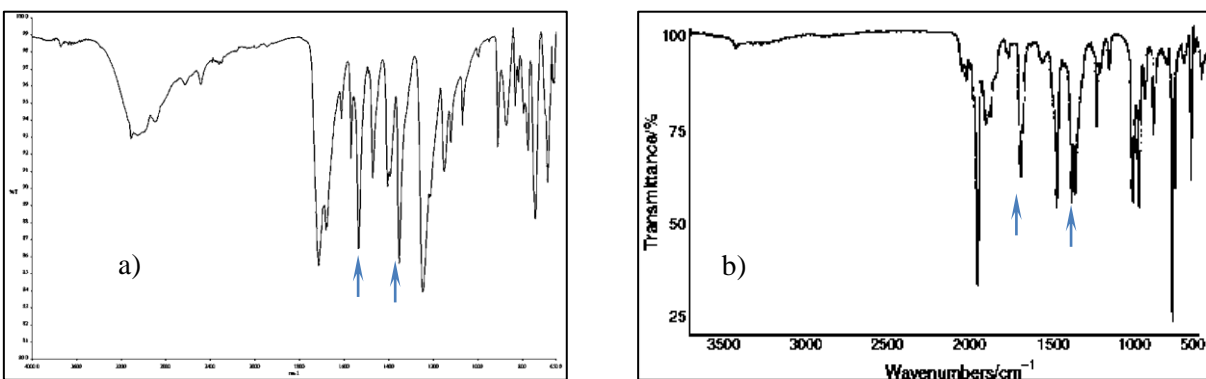
La capacidad calorífica de una sustancia en fase cristalina se restringe a los grados de libertad de tipo vibracional. Los modos característicos de vibración para cada molécula, se identificaron utilizando la técnica de infrarrojo, para después relacionarla con su energía. En la Figura 6.3, se muestran dos modos vibracionales característicos para el grupo ácido carboxílico del TMA:

- a) O-H, banda de tensión, generalmente muy ancha debido a la asociación por puente de hidrógeno en la zona de  $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ .
- b) C=O, banda de tensión intensa en la zona de  $1730\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 6.3.** Espectro FT-IR para el TMA.

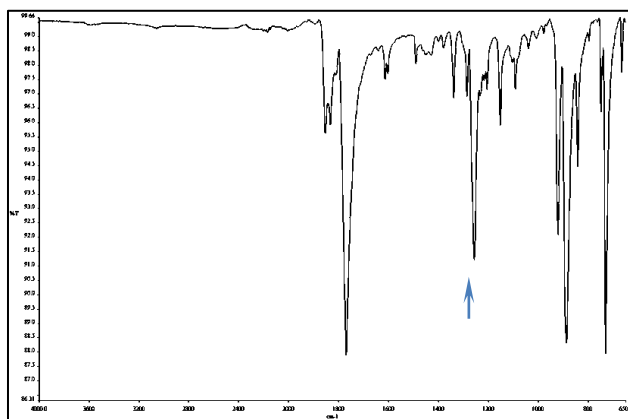
Respecto al grupo nitro, éste presenta dos modos vibracionales característicos, los de tensión asimétrica y simétrica con frecuencias de  $1520\text{ cm}^{-1}$  y de  $1345\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Tanto el espectro de IR del compuesto 3NFA como del 4NFA se muestran en la Figura 6.4.



**Figura 6.4.** Espectro FT-IR para a) 3NFA y b) 4NFA.

Se puede observar que el 3NFA presenta una absorción extra en  $2900\text{ cm}^{-1}$ , que muy seguramente se debe a una interacción entre el grupo nitro y el carbonilo del grupo anhídrido.

Para el 4MFA, el grupo metilo presenta una absorción característica de  $1375\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ . El espectro característico de infrarrojo que se expone en la Figura 6.5, demuestra que en comparación con el 4NFA carece de la absorción de  $1520\text{ cm}^{-1}$  representativa del grupo nitro.



**Figura 6.5.** Espectro FT-IR para 4MFA.

En unidades de energía, las frecuencias anteriores corresponden para el grupo funcional ácido a  $5.9 \times 10^{-20}$  J, para el grupo nitro a  $3.0 \times 10^{-20}$  J, y para el grupo metilo a  $2.73 \times 10^{-20}$  J. Como se puede observar, el TMA tiene una mayor capacidad de almacenar energía, después continúa el 3NFA debido a su modo extra de vibración en  $2900 \text{ cm}^{-1}$  respecto al 4NFA, y hasta el final el 4MFA por su modo carente de vibración en  $1520 \text{ cm}^{-1}$  representativa del grupo nitro.

### 6.3.2 Para los diácidos utilizando el DSC7.

Los resultados de capacidad calorífica en fase cristalina para los diácidos se presentan en la Tabla 6.10, en el intervalo de 296.15 K hasta una temperatura de 412.15 K. El ajuste de los datos se realizó con una ecuación cúbica, las curvas de capacidad calorífica con coeficiente de correlación del 0.99 se muestran en la Figura 6.6. Y las ecuaciones 6.5 a 6.8 de  $C_{p,m}(cr)$  como función de la temperatura se derivaron de los resultados experimentales obtenidos por calorimetría diferencial de barrido.

**Tabla 6.10. Resultados de  $C_{p,m}(cr)$  para los diácidos.**

$T / K$	$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$			
	TMAac	3NFAac	4NFAac	4MFAac
296	252.38	241.74	221.68	204.84
<b>298.15</b>	<b>254.90</b>	<b>243.85</b>	<b>223.80</b>	<b>207.18</b>
300	256.58	245.75	225.27	208.80
302	259.73	248.08	227.39	210.42
304	262.05	250.40	229.07	212.05
306	263.52	251.67	229.92	213.13
308	264.15	252.51	230.13	214.39
310	266.67	254.62	231.82	215.83
312	266.04	254.83	232.03	217.45
314	267.93	256.73	233.30	218.53
316	269.19	258.00	234.35	219.97
318	270.03	259.27	234.99	221.41

**Tabla 6.10. Resultados de  $C_{p,m}(cr)$  para los diácidos (continuación).**

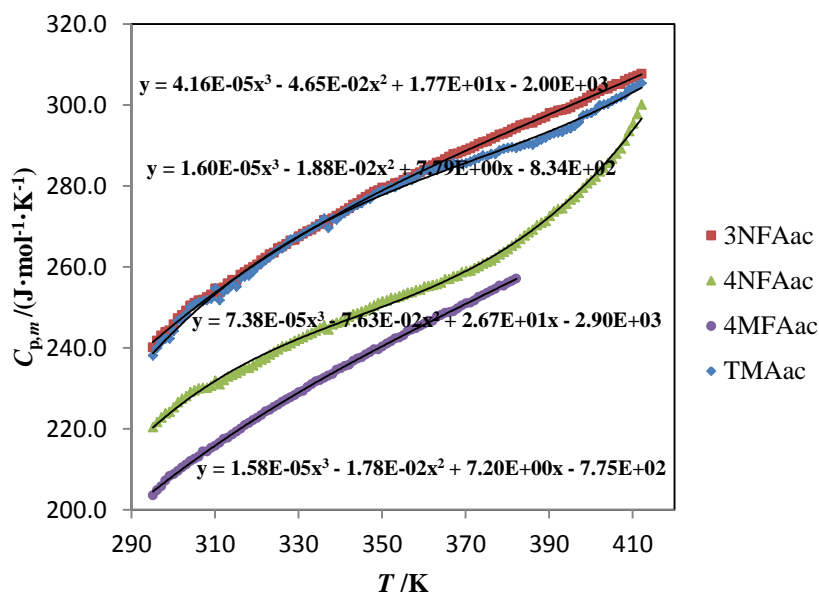
320	271.92	260.53	236.46	222.67
322	273.39	262.22	237.52	224.30
324	275.28	263.49	239.00	225.38
326	276.54	264.97	240.26	226.64
328	278.23	266.44	241.11	227.72
330	279.28	267.50	242.16	228.98
332	280.54	268.77	243.22	230.24
334	282.01	269.82	244.28	231.68
336	283.90	271.51	245.54	232.58
338	283.69	271.93	245.75	233.48
340	285.16	273.20	246.39	234.93
342	286.84	274.47	247.65	235.83
344	287.68	275.73	248.50	237.27
346	289.15	277.21	249.34	238.35
348	289.99	278.48	250.40	239.61
350	291.46	279.53	251.45	240.33
352	292.31	279.96	252.30	241.59
354	293.15	280.80	252.72	242.49
356	294.20	282.07	253.57	244.11
358	294.83	282.91	254.20	244.83
360	295.67	283.97	255.04	245.91
362	296.51	285.02	255.47	246.64
364	297.14	285.87	256.10	248.08
366	297.35	287.13	256.94	248.80
368	297.35	287.98	257.79	249.70
370	297.56	288.82	258.84	250.96
372	298.40	289.67	259.69	251.68
374	299.03	290.72	260.74	252.94
376	299.87	291.57	261.59	254.02
378	300.92	292.62	263.07	255.28
380	301.55	293.26	264.33	256.00
382	301.97	294.31	265.81	257.08
384	302.60	295.16	267.71	
386	303.23	295.58	269.19	
388	304.70	296.64	270.88	
390	305.96	297.90	272.57	
392	306.38	298.54	274.26	
394	306.80	298.96	275.52	
396	307.86	300.01	277.21	
398	309.96	300.86	279.53	
400	310.80	302.34	281.43	
402	312.27	303.39	283.55	
404	312.90	304.02	285.66	
406	314.16	305.08	287.98	
408	315.21	305.93	291.15	
410	316.26	306.77	295.37	
412	317.52	307.61	300.01	

$$C_{p,m}(\text{cr})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = (4.16 \pm 0.30) \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^3 - (4.65 \pm 0.32) \cdot 10^{-2} (T/\text{K})^2 + (1.77 \pm 0.11) \cdot 10^1 (T/\text{K}) - (1.99 \pm 0.13) \cdot 10^3 \quad (r^2=0.997) \quad (6.5)$$

$$C_{p,m}(\text{cr})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = (1.60 \pm 0.12) \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^3 - (1.88 \pm 0.13) \cdot 10^{-2} (T/\text{K})^2 + (7.79 \pm 0.45) (T/\text{K}) - (8.34 \pm 0.53) \cdot 10^2 \quad (r^2=0.999) \quad (6.6)$$

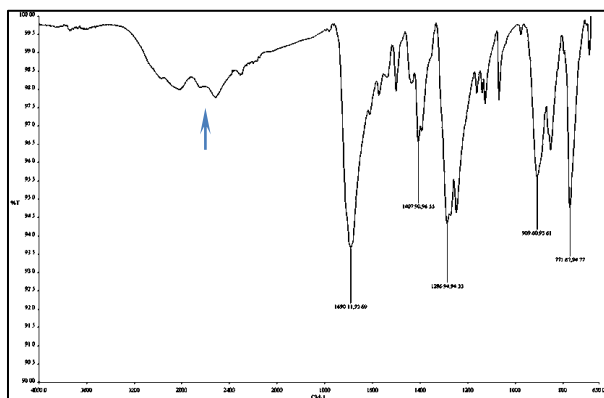
$$C_{p,m}(\text{cr})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = (7.38 \pm 0.25) \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^3 - (7.63 \pm 0.26) \cdot 10^{-2} (T/\text{K})^2 + (2.67 \pm 0.09) \cdot 10^1 (T/\text{K}) - (2.90 \pm 0.11) \cdot 10^3 \quad (r^2=0.998) \quad (6.7)$$

$$C_{p,m}(\text{cr})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = (1.59 \pm 0.20) \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^3 - (1.78 \pm 0.20) \cdot 10^{-2} (T/\text{K})^2 + (7.20 \pm 0.69) (T/\text{K}) - (7.75 \pm 0.77) \cdot 10^2 \quad (r^2=0.999) \quad (6.8)$$



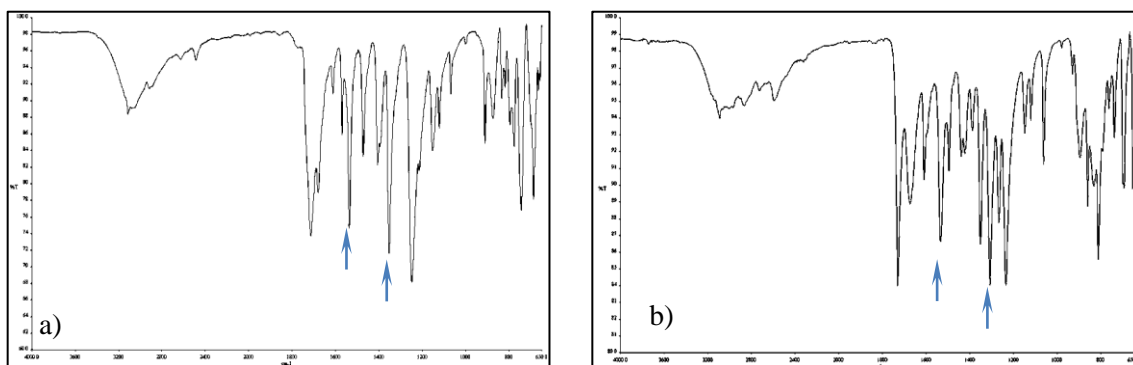
**Figura 6.6.** Curvas de capacidad calorífica en fase cristalina en función de la temperatura para los diácidos en estudio.

En la Figura 6.7 se muestra el espectro de infrarrojo del TMAac, se observan los modos de vibración característicos para el grupo ácido carboxílico. Una banda muy ancha relacionada al estiramiento para O-H, la cual se presenta en la zona de  $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  debido a la asociación por enlace de hidrógeno.



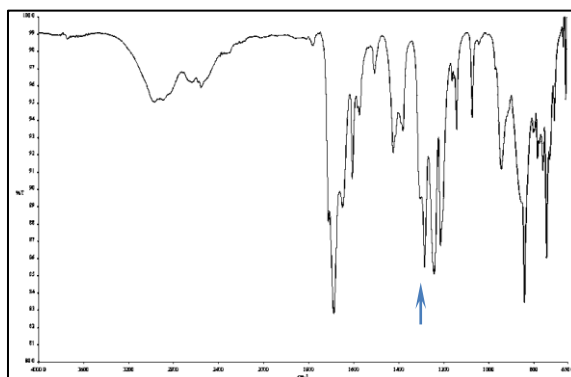
**Figura 6.7.** Espectro FT-IR para el TMAAc.

Respecto al grupo nitro, al igual que en los anhídridos, éste presenta dos modos vibracionales característicos, con frecuencias de  $1520\text{ cm}^{-1}$  y  $1345\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Los espectros de IR de 3NFAac y 4NFAac se muestran en la Figura 6.8.



**Figura 6.8.** Espectro FT-IR para a) 3NFAac y b) 4NFAac.

Para el 4MFAac, el grupo metilo presenta una absorción característica de  $1375\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ . El espectro característico de infrarrojo que se expone en la Figura 6.9, demuestra que en comparación con el 4NFAac carece de la absorción de  $1520\text{ cm}^{-1}$  representativa del grupo nitro.



**Figura 6.9.** Espectro FT-IR para 4MFAac.



Como se abordó anteriormente, las unidades energéticas de las frecuencias corresponden para el grupo funcional ácido a  $5.9 \times 10^{-20}$  J, para el grupo nitro a  $3.0 \times 10^{-20}$  J, y para el grupo metilo a  $2.73 \times 10^{-20}$  J. Se puede observar, que el TMAac tiene una mayor capacidad de almacenar energía, después continúa el 3NFAac que debido al desdoblamiento para la banda  $1730-1700 \text{ cm}^{-1}$  hace que su valor sea superior a la de su isómero 4NFAac. Por último va el 4MFA, que debido a algunos modos carentes de vibración respecto a los demás diácidos la hace de menor valor.

## 6.4 Entalpía de formación en fase cristalina.

### 6.4.1 Energía y entalpía estándar de combustión.

La calibración del calorímetro de combustión de bomba estática (sección 3.5) fue realizado obteniéndose un equivalente calorimétrico de  $\varepsilon(\text{calor}) = (10135.1 \pm 2.3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Después de ello, se procedió a determinar las condiciones óptimas para la oxidación completa de cada compuesto. Para la mayoría de los experimentos de combustión fue necesario usar aceite de parafina como material auxiliar para realizar una combustión completa. La energía de combustión del auxiliar es  $\Delta_c u^\circ = -(46238.5 \pm 6.6) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  a  $T = 298.15 \text{ K}$ .<sup>59</sup>

Se realizaron de seis a ocho experimentos de combustión para cada uno de los compuestos utilizando la mínima cantidad posible de auxiliar; el porcentaje de energía de combustión correspondiente al auxiliar estuvo dentro del intervalo del 10 % al 45 % y en general los ácidos requirieron menor cantidad de auxiliar. Los datos de masa y energía para cada uno de los ocho experimentos se enlistan en las Tablas 6.11 a 6.18, donde  $m(\text{compuesto})$ ,  $m(\text{algodón})$ ,  $m(\text{platino})$  y  $m(\text{parafina})$  son las masas en gramos del compuesto, del algodón, del platino y del auxiliar respectivamente;  $n_i(\text{H}_2\text{O})$  son los moles de agua agregados a la bomba, el  $\Delta T_c$  representa el aumento de temperatura corregido,  $\varepsilon(\text{calor})$  es el equivalente calorimétrico determinado por calibración;  $\varepsilon(\text{cont})$  es la suma del producto de la masa por la capacidad calorífica de cada componente contenido en la bomba en los estados inicial y final y  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la cantidad de energía eléctrica que se agrega desde la unidad de ignición. El cálculo de  $\Delta U_{\text{IBP}}$  corresponde a la energía del proceso isotérmico de la bomba,  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$  es la energía de descomposición del ácido nítrico a partir de la cantidad de ácido formado dentro de la bomba, la cual se determinó por volumetría; el término  $\Delta U_{\text{corr}}$  corresponde a las “Correcciones de Washburn” que permiten obtener el valor de la energía de combustión en condiciones estándar y se obtienen por la suma de todos los cambios de energía que se efectuaron al interior de la bomba. El término  $(-m\Delta_c u^\circ)$  (algodón) es la energía de combustión del algodón utilizado;  $(-m\Delta_c u^\circ)$  (compuesto) es el valor calculado de la energía de combustión del anhídrido o diácido.

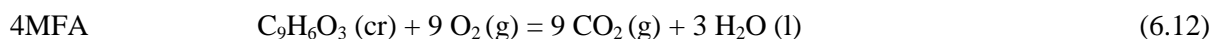
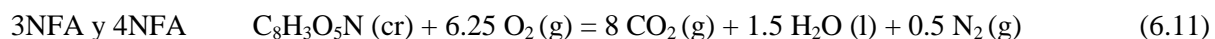
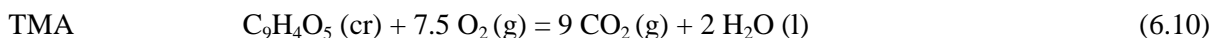


Finalmente el término  $\Delta_c u^\circ$  (compuesto) es la energía de combustión específica del compuesto, donde, la incertidumbre asociada al promedio representa la desviación estándar de la media.<sup>104-106</sup> Las energías de combustión estándar se calcularon con la ecuación 6.9.

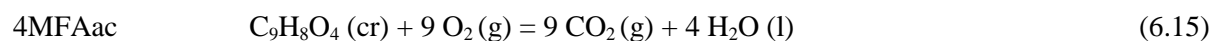
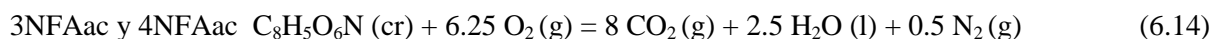
$$\Delta_c u^\circ(\text{compuesto..}) = \frac{\Delta U_{\text{IBP}} - m \cdot \Delta_c u^\circ(\text{a lg}) - m \cdot \Delta_c u^\circ(\text{parafina.}) + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) + \Delta U_{\text{corr}}}{m(\text{compuesto.})} \quad (6.9)$$

Estas energías corresponden a las siguientes reacciones de combustión idealizadas:

Para los anhídridos



Para los diácidos



**Tabla 6.11. Resultados de los experimentos de combustión de TMA ( $p^{\circ} = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).**

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5)/\text{g}$	0.96093	0.96370	0.95212	0.96383	0.96271	0.96811	0.97227	1.01009
$m(\text{ac. parafina})/\text{g}$	0.17686	0.17840	0.17615	0.2004	0.17607	0.17122	0.17541	0.17756
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00143	0.00162	0.00153	0.00141	0.00144	0.00166	0.00189	0.00157
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.51397	11.51455	11.51433	11.51423	11.51738	11.51436	11.51376	11.51472
$n_i(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}$	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551
$\Delta T_c/K$	2.4041	2.4167	2.3896	2.5183	2.4066	2.3947	2.4194	2.4919
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-24.3654	-24.4932	-24.2185	-25.5231	-24.3908	-24.2707	-24.5209	-25.2559
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-0.0418	-0.0420	-0.0415	-0.0440	-0.0418	-0.0416	-0.0421	-0.0435
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	-24.403	-24.531	-24.2558	-25.5629	-24.4284	-24.3081	-24.5588	-25.2952
$\Delta U_{\text{dec}}\text{HNO}_3/\text{kJ}$	0.0012	0.0013	0.0011	0.0013	0.0013	0.0014	0.0015	0.0016
$(-\Delta U_{\text{corr}}/\text{kJ})$	0.0225	0.0226	0.0223	0.0230	0.0225	0.0226	0.0227	0.0237
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{ac. parafina})/\text{kJ}$	8.1779	8.2491	8.1450	9.2663	8.1413	7.9171	8.1108	8.2102
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0245	0.0278	0.0262	0.0242	0.0247	0.0284	0.0324	0.0269
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5)/\text{kJ}$	16.1769	16.2302	16.0612	16.2481	16.2386	16.3386	16.3914	17.0328
$\Delta_c u^{\circ}(\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5)/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	-16.8346	-16.8416	-16.8689	-16.8579	-16.8676	-16.8768	-16.8589	-16.8627
$\langle \Delta_c u^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(16.8586 \pm 0.0050) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$								

$m(\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5)$ ,  $m(\text{algodón})$  y  $m(\text{ac. parafina})$  son la masa del compuesto, del algodón y del aceite de parafina respectivamente;  $\Delta T_c$  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:  $\varepsilon(\text{cont})\cdot(-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont})\cdot(T_i - 298.15 \text{ K}) + \varepsilon^f(\text{cont})\cdot(298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})$ ,  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía experimental de ignición,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  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,  $\Delta U_{\text{corr}}$  es la corrección al estado estándar, y  $\Delta_c U_m^{\circ}(\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5)$  es la energía molar estándar de combustión.

**Tabla 6.12. Resultados de los experimentos de combustión de 3NFA ( $p^{\circ} = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).**

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N})/\text{g}$	0.82511	0.82741	0.83699	0.82011	0.80648	0.80599	0.79465	0.80089
$m(\text{ac. parafina})/\text{g}$	0.23177	0.23319	0.22724	0.23613	0.23785	0.23783	0.23961	0.23796
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00227	0.00168	0.00134	0.00184	0.00154	0.00190	0.00190	0.00213
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.51524	11.51550	11.51681	11.51454	11.53359	11.51590	11.51483	11.51395
$n_i(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}$	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551
$\Delta T_c/K$	2.37120	2.37945	2.36625	2.38053	2.36711	2.368	2.35714	2.3599
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-24.032	-24.1161	-23.9823	-24.127	-23.991	-24	-23.8899	-23.9179
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-0.0402	-0.0403	-0.04	-0.0403	-0.04	-0.0401	-0.0398	-0.0399
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	-24.068	-24.1522	-24.0181	-24.1631	-24.0268	-24.0359	-23.9255	-23.9536
$\Delta U_{\text{dec}}\text{HNO}_3/\text{kJ}$	0.0412	0.0418	0.0430	0.0400	0.0388	0.0382	0.0370	0.0376
$(-\Delta U_{\text{corr}}/\text{kJ})$	0.0146	0.0147	0.0147	0.0146	0.0145	0.0145	0.0143	0.0144
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{ac. parafina})/\text{kJ}$	10.7169	10.7825	10.5074	10.9185	10.9980	10.9971	11.0794	11.0031
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0389	0.0288	0.023	0.0315	0.0264	0.0326	0.0326	0.0365
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N})/\text{kJ}$	13.2564	13.2844	13.43	13.1585	12.9491	12.9535	12.7622	12.862
$\Delta_c u^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	-16.0662	-16.0554	-16.0456	-16.0448	-16.0563	-16.0715	-16.0602	-16.0596
$\langle \Delta_c u^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(16.0575 \pm 0.0033) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$								

$m(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N})$ ,  $m(\text{algodón})$  y  $m(\text{ac. parafina})$  son la masa del compuesto, del algodón y del aceite de parafina respectivamente;  $\Delta T_c$  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:  $\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - 298.15 \text{ K}) + \varepsilon^f(\text{cont})(298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})$ ,  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía experimental de ignición,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  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,  $\Delta U_{\text{corr}}$  es la corrección al estado estándar, y  $\Delta_c u_m^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N})$  es la energía molar estándar de combustión.

**Tabla 6.13. Resultados de los experimentos de combustión de 4NFA ( $p^{\circ} = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).**

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N})/\text{g}$	0.93304	0.90779	0.92471	0.92325	0.91492	0.91265	0.91361	0.91374
$m(\text{ac. parafina})/\text{g}$	0.18000	0.19989	0.19719	0.20044	0.19899	0.19841	0.19855	0.19695
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00186	0.00166	0.00206	0.00196	0.00171	0.00193	0.00153	0.00199
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.51369	11.51337	11.51544	11.5149	11.51542	11.51442	11.51521	11.51598
$n_i(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}$	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551
$\Delta T_c/K$	2.29591	2.34551	2.36061	2.37295	2.35242	2.34732	2.34759	2.34204
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-23.2694	-23.7721	-23.9251	-24.0559	-23.8421	-23.7904	-23.7932	-23.7369
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-0.0381	-0.0391	-0.0394	-0.0396	-0.0392	-0.0391	-0.0391	-0.0390
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	-23.3033	-23.8070	-23.9603	-24.0913	-23.8771	-23.8253	-23.8281	-23.7717
$\Delta U_{\text{dec}}\text{HNO}_3/\text{kJ}$	0.0304	0.0295	0.0301	0.0300	0.0299	0.0297	0.0298	0.0298
$(-\Delta U_{\text{corr}}/\text{kJ})$	0.0156	0.0155	0.0158	0.0158	0.0156	0.0156	0.0156	0.0156
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{ac. parafina})/\text{kJ}$	8.3231	9.2427	9.1179	9.2682	9.2011	9.1743	9.1808	9.1068
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0319	0.0284	0.0353	0.0336	0.0293	0.0331	0.0262	0.0341
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N})/\text{kJ}$	14.9023	14.4909	14.7612	14.7437	14.6012	14.5726	14.5757	14.5854
$\Delta_c u^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	-15.9718	-15.9628	-15.9631	-15.9693	-15.959	-15.9673	-15.954	-15.9623
$\langle \Delta_c u^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(15.9637 \pm 0.0020) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$								

$m(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N})$ ,  $m(\text{algodón})$  y  $m(\text{ac. parafina})$  son la masa del compuesto, del algodón y del aceite de parafina respectivamente;  $\Delta T_c$  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:  $\varepsilon(\text{cont}) \cdot (-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont}) \cdot (T_i - 298.15 \text{ K}) + \varepsilon^f(\text{cont}) \cdot (298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})$ ,  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía experimental de ignición,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  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,  $\Delta U_{\text{corr}}$  es la corrección al estado estándar, y  $\Delta_c U_m^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N})$  es la energía molar estándar de combustión.

**Tabla 6.14. Resultados de los experimentos de combustión de 4MFA ( $p^{\circ} = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).**

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3)/\text{g}$	0.80183	0.81194	0.79919	0.80653	0.80685	0.80636	0.80078	0.79557
$m(\text{ac. parafina})/\text{g}$	0.08031	0.07201	0.07858	0.08311	0.09418	0.0706	0.06847	0.06805
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00154	0.00174	0.00184	0.00151	0.00166	0.00152	0.00198	0.00194
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.5218	11.52385	11.51515	11.52506	11.5158	11.51729	11.51475	11.51531
$n_i(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}$	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551
$\Delta T_c/K$	2.26622	2.25267	2.25188	2.28950	2.34069	2.23191	2.20959	2.19583
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-22.9685	-22.8311	-22.8231	-23.2044	-23.7232	-22.6207	-22.3945	-22.255
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-0.0378	-0.0376	-0.0376	-0.0383	-0.0392	-0.0372	-0.0368	-0.0365
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	-23.0021	-22.8645	-22.8565	-23.2385	-23.7582	-22.6537	-22.4271	-22.2873
$\Delta U_{\text{dec}}\text{HNO}_3/\text{kJ}$	0.0012	0.0015	0.0011	0.0013	0.0014	0.0013	0.0011	0.0010
$(-\Delta U_{\text{corr}}/\text{kJ})$	0.0178	0.0179	0.0177	0.0179	0.0181	0.0177	0.0176	0.0174
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{ac. parafina})/\text{kJ}$	3.7135	3.3297	3.6335	3.8429	4.3548	3.2645	3.1660	3.1466
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0264	0.0298	0.0315	0.0259	0.0284	0.0260	0.0339	0.0332
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3)/\text{kJ}$	19.2432	19.4856	19.1727	19.3505	19.3555	19.3442	19.2085	19.0891
$\Delta_c u^{\circ}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3)/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	-23.9991	-23.9988	-23.9902	-23.9923	-23.9890	-23.9895	-23.9872	-23.9942
$\langle \Delta_c u^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(23.9925 \pm 0.0016) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$								

$m(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3)$ ,  $m(\text{algodón})$  y  $m(\text{ac. parafina})$  son la masa del compuesto, del algodón y del aceite de parafina respectivamente;  $\Delta T_c$  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:  $\varepsilon(\text{cont}) \cdot (-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont}) \cdot (T_i - 298.15 \text{ K}) + \varepsilon^f(\text{cont}) \cdot (298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})$ ,  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía experimental de ignición,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  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,  $\Delta U_{\text{corr}}$  es la corrección al estado estándar, y  $\Delta_c U_m^{\circ}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3)$  es la energía molar estándar de combustión.

**Tabla 6.15. Resultados de los experimentos de combustión de TMAac ( $p^{\circ} = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).**

	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6)/\text{g}$	0.98428	0.99147	0.99153	0.99292	0.96348	0.98966	0.98208
$m(\text{ac. parafina})/\text{g}$	0.15349	0.18881	0.17461	0.1923	0.1512	0.15585	0.17298
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00178	0.00170	0.00166	0.00164	0.00168	0.00179	0.00182
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.51597	11.52378	11.51775	11.5194	11.52056	11.52631	11.52174
$n_i(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}$	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551
$\Delta T_c/K$	2.1917	2.36451	2.3005	2.3818	2.1511	2.2122	2.2788
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-22.2129	-23.9646	-23.3158	-24.1394	-21.8016	-22.4204	-23.0956
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-0.0376	-0.0409	-0.0397	-0.0413	-0.0368	-0.0380	-0.0393
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	-22.2463	-24.0013	-23.3513	-24.1765	-21.8342	-22.4542	-23.1307
$\Delta U_{\text{dec}}\text{HNO}_3/\text{kJ}$	0.0013	0.0013	0.0013	0.0015	0.0010	0.0013	0.0011
$(-\Delta U_{\text{corr}}/\text{kJ})$	0.0209	0.0217	0.0214	0.0218	0.0204	0.0211	0.0212
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{ac. parafina})/\text{kJ}$	7.0973	8.7304	8.0738	8.8918	6.9914	7.2064	7.9985
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0305	0.0291	0.0284	0.0281	0.0288	0.0307	0.0312
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6)/\text{kJ}$	15.0963	15.2188	15.2264	15.2333	14.7926	15.1947	15.0787
$\Delta_c u^{\circ}(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6)/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	-15.3374	-15.3497	-15.3565	-15.3419	-15.3533	-15.3535	-15.3538
$\langle \Delta_c u^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(15.3494 \pm 0.0027) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$							

$m(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6)$ ,  $m(\text{algodón})$  y  $m(\text{ac. parafina})$  son la masa del compuesto, del algodón y del aceite de parafina respectivamente;  $\Delta T_c$  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:  $\varepsilon(\text{cont}) \cdot (-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont}) \cdot (T_i - 298.15 \text{ K}) + \varepsilon^f(\text{cont}) \cdot (298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})$ ,  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía experimental de ignición,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  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,  $\Delta U_{\text{corr}}$  es la corrección al estado estándar, y  $\Delta_c u^{\circ}_m(\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6)$  es la energía molar estándar de combustión.

**Tabla 6.16. Resultados de los experimentos de combustión de 3NFAac ( $p^{\circ} = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).**

	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N})/\text{g}$	1.34565	1.44518	1.44789	1.44645	1.44676	1.45279	1.44973
$m(\text{ac .parafina})/\text{g}$	0.04681	0.04685	0.04677	0.05269	0.04844	0.05227	0.05088
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00194	0.00197	0.0019	0.00192	0.00193	0.0019	0.00185
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.51423	11.51476	11.51339	11.51341	11.51311	11.51364	11.5136
$n_i(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}$	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551
$\Delta T_c/K$	2.1529	2.2969	2.3001	2.3240	2.3062	2.3316	2.3213
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-21.8203	-23.279	-23.3119	-23.5544	-23.3733	-23.6307	-23.527
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-0.036	-0.0391	-0.0391	-0.0396	-0.0393	-0.0398	-0.0396
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	-21.8521	-23.3139	-23.3468	-23.5898	-23.4084	-23.6663	-23.5624
$\Delta U_{\text{dec}}\text{HNO}_3/\text{kJ}$	0.0328	0.0394	0.0394	0.0394	0.0394	0.0400	0.0394
$(-\Delta U_{\text{corr}}/\text{kJ})$	0.0184	0.0198	0.0199	0.0199	0.0199	0.0200	0.0200
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{ac .parafina})/\text{kJ}$	2.1645	2.1663	2.1626	2.4363	2.2398	2.4169	2.3526
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0332	0.0338	0.0326	0.0329	0.0331	0.0326	0.0317
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N})/\text{kJ}$	19.6032	21.0546	21.0923	21.0613	21.0762	21.1568	21.1187
$\Delta_c u^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	-14.5678	-14.5688	-14.5676	-14.5607	-14.5679	-14.5629	-14.5673
$\langle \Delta_c u^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(14.5661 \pm 0.0012) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$							

$m(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N})$ ,  $m(\text{algodón})$  y  $m(\text{ac. parafina})$  son la masa del compuesto, del algodón y del aceite de parafina respectivamente;  $\Delta T_c$  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:  $\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - 298.15 \text{ K}) + \varepsilon^f(\text{cont})(298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})$ ,  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía experimental de ignición,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  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,  $\Delta U_{\text{corr}}$  es la corrección al estado estándar, y  $\Delta_c U_m^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N})$  es la energía molar estándar de combustión.

**Tabla 6.17. Resultados de los experimentos de combustión de 4NFAac ( $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).**

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N})/\text{g}$	1.29487	1.29521	1.29625	1.29529	1.2967	1.29925
$m(\text{ac. parafina})/\text{g}$	0.08695	0.08651	0.08948	0.08079	0.08604	0.08248
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00199	0.00192	0.00194	0.00191	0.00194	0.00194
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.51328	11.51314	11.51298	11.51135	11.51117	11.51298
$n_i(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}$	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551
$\Delta T_c/K$	2.2639	2.2622	2.2778	2.2362	2.2625	2.2495
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-22.9446	-22.9281	-23.0858	-22.6638	-22.9311	-22.7985
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-0.0384	-0.0383	-0.0387	-0.0378	-0.0383	-0.0381
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	-22.9788	-22.9622	-23.1203	-22.6974	-22.9652	-22.8324
$\Delta U_{\text{dec}}\text{HNO}_3/\text{kJ}$	0.0125	0.0137	0.0149	0.0143	0.0155	0.0155
$(-\Delta U_{\text{corr}}/\text{kJ})$	0.0185	0.0185	0.0186	0.0184	0.0185	0.0185
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{ac. parafina})/\text{kJ}$	4.0205	4.0002	4.1375	3.7357	3.9784	3.8138
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0341	0.0329	0.0332	0.0327	0.0332	0.0332
$(-m\Delta_c u^\circ)(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N})/\text{kJ}$	18.8932	18.8969	18.9161	18.8963	18.9196	18.9514
$\Delta_c u^\circ(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	-14.5908	-14.5898	-14.5929	-14.5884	-14.5906	-14.5864
$\langle \Delta_c u^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(14.5898 \pm 0.0009) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$						

$m(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N})$ ,  $m(\text{algodón})$  y  $m(\text{ac. parafina})$  son la masa del compuesto, del algodón y del aceite de parafina respectivamente;  $\Delta T_c$  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:  $\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c) = \varepsilon^l(\text{cont}) \cdot (T_i - 298.15 \text{ K}) + \varepsilon^l(\text{cont}) \cdot (298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})$ ,  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía experimental de ignición,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  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,  $\Delta U_{\text{corr}}$  es la corrección al estado estándar, y  $\Delta_c U_m^\circ(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N})$  es la energía molar estándar de combustión.

**Tabla 6.18. Resultados de los experimentos de combustión de 4MFAac ( $p^{\circ} = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K).**

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4)/\text{g}$	1.08871	1.10779	1.11142	1.09033	1.19273	1.17876	1.1933	1.19287
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00192	0.00196	0.00195	0.00199	0.00196	0.002	0.00194	0.00203
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.52725	11.51336	11.51235	11.51386	11.51411	11.51515	11.51392	11.51442
$n_i(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}$	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551	0.05551
$\Delta T_c/K$	2.2967	2.3338	2.3423	2.2976	2.5156	2.4857	2.5163	2.5163
$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-23.2773	-23.6530	-23.739	-23.2863	-25.4961	-25.1932	-25.503	-25.503
$\varepsilon(\text{cont})(-\Delta T_c/\text{kJ})$	-0.0389	-0.0396	-0.0397	-0.0389	-0.0431	-0.0425	-0.0432	-0.0432
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	-23.312	-23.6884	-23.7745	-23.321	-25.535	-25.2315	-25.542	-25.542
$\Delta U_{\text{dec}}\text{HNO}_3/\text{kJ}$	0.0011	0.0012	0.0013	0.0011	0.0014	0.0014	0.0016	0.0017
$(-\Delta U_{\text{corr}})/\text{kJ}$	0.0208	0.0212	0.0213	0.0209	0.0231	0.0228	0.0231	0.0231
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0329	0.0336	0.0334	0.0341	0.0336	0.0343	0.0332	0.0348
$(-m\Delta_c u^{\circ})(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4)/\text{kJ}$	23.2572	23.6324	23.7185	23.2649	25.4769	25.173	25.4841	25.4824
$\Delta_c u^{\circ}(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4)/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	-21.3622	-21.3329	-21.3407	-21.3375	-21.3602	-21.3555	-21.356	-21.3623
$\langle \Delta_c u^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) \rangle = -(21.3509 \pm 0.0042) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$								

$m(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4)$  y  $m(\text{algodón})$  son la masa del compuesto, del algodón y del aceite de parafina respectivamente;  $\Delta T_c$  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:  $\varepsilon(\text{cont})\cdot(-\Delta T_c) = \varepsilon^i(\text{cont})\cdot(T_i - 298.15 \text{ K}) + \varepsilon^f(\text{cont})\cdot(298.15 \text{ K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}})$ ,  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía experimental de ignición,  $\Delta U_{\text{IBP}}$  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,  $\Delta U_{\text{corr}}$  es la corrección al estado estándar, y  $\Delta_c U_m^{\circ}(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4)$  es la energía molar estándar de combustión.



La entalpía estándar de combustión se determinó una vez obtenida la energía de combustión para cada compuesto, haciendo uso de la relación de la entalpía con la energía interna, ecuaciones 3.11 y 3.12, mostradas en la sección 3.6. Los resultados de las entalpías estándar de combustión a 298.15 K de los anhídridos y de los diácidos se exponen en la Tabla 6.19.

**Tabla 6.19. Entalpía molar estándar de combustión experimental.<sup>a</sup>**

Anhídridos	$\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Diácidos	$\Delta_c H_m^\circ(\text{cr}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
4MFA	$-3890.2 \pm 2.2$	4MFAac	$-3846.6 \pm 2.1$
TMA	$-3235.2 \pm 2.7$	TMAac	$-3221.8 \pm 2.1$
3NFA	$-3095.3 \pm 2.2$	4NFAac	$-3074.7 \pm 1.7$
4NFA	$-3077.2 \pm 1.9$	3NFAac	$-3069.7 \pm 1.8$

<sup>a</sup>La incertidumbre es la incertidumbre expandida.

De la tabla anterior se observa que en las interacciones de combustión se libera una mayor cantidad de energía para el anhídrido y el diácido con el grupo funcional metilo, seguidos por los compuestos con grupo funcional ácido, y por último por los que tienen sustituyentes nitro. Esta tendencia se puede explicar con base en los valores de energías de enlace pero considerando la reacción de combustión correspondiente para cada compuesto en *fase gaseosa*. Para ello se requiere del valor de la entalpía de sublimación, por lo que el análisis de esta tendencia se efectúa en la sección 6.7.

#### 6.4.2 Entalpía estándar de formación en fase cristalina para los anhídridos y los diácidos.

La entalpía molar estándar de formación de cada uno de los compuestos en estudio referidas 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 6.16).

$$\Delta_c H_m^\circ = \sum \Delta_f H_m^\circ(\text{Productos}) - \sum \Delta_f H_m^\circ(\text{Reactantes}) \quad (6.16)$$

donde en la suma de las entalpías de formación de los reactivos se encuentra la del compuesto de interés. A partir de las reacciones de combustión idealizadas (6.10), (6.11) y (6.12) para los anhídridos TMA, 3NFA y 4NFA, y (6.13), (6.14) y (6.15) para los diácidos TMAac, 3NFAac y 4NFAac respectivamente, la entalpía molar estándar de formación de cada compuesto se calcula como:

Anhídrido TMA

$$\Delta_f H^\circ[\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5(\text{cr})] = 9\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 2\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H^\circ[\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_5] \quad (6.17)$$

Anhídrido 3NFA y 4NFA

$$\Delta_f H^\circ[(\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N}(\text{cr}))] = 8\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 1.5\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + 0.5\Delta_f H^\circ[\text{N}_2(\text{g})] - \Delta_c H^\circ[\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_5\text{N}] \quad (6.18)$$

Anhídrido 4MFA

$$\Delta_f H^\circ[\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3(\text{cr})] = 9\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 3\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H^\circ[\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3] \quad (6.19)$$



Diácido TMAac

$$\Delta_f H^\circ [\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6 (\text{cr})] = 9\Delta_f H^\circ [\text{CO}_2 (\text{g})] + 3\Delta_f H^\circ [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] - \Delta_c H^\circ [\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6] \quad (6.20)$$

Diácido 3NFAac y 4NFAac

$$\Delta_f H^\circ [(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}(\text{cr}))] = 8\Delta_f H^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + 2.5\Delta_f H^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + 0.5\Delta_f H^\circ [\text{N}_2(\text{g})] - \Delta_c H^\circ [\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}] \quad (6.21)$$

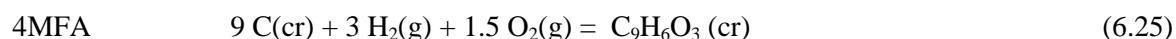
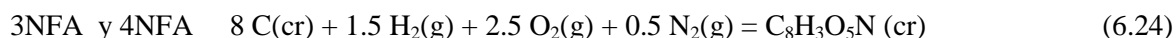
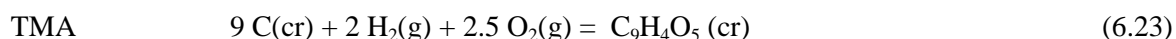
Diácido 4MFAac

$$\Delta_f H^\circ [\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 (\text{cr})] = 9\Delta_f H^\circ [\text{CO}_2 (\text{g})] + 4\Delta_f H^\circ [\text{H}_2\text{O} (\text{l})] - \Delta_c H^\circ [\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4] \quad (6.22)$$

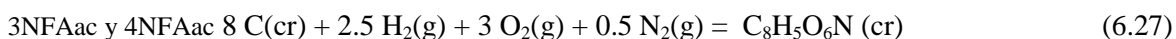
Las entalpías molares estándar de formación a  $T = 298.15$  K utilizadas en las ecuaciones (6.17) a (6.22) fueron de  $-(393.51 \pm 0.13)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para el  $\text{CO}_2 (\text{g})$  y de  $-(285.83 \pm 0.04)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para el  $\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ .<sup>107</sup>

Los resultados de entalpía estándar de formación en fase cristalina resumidos en la Tabla 6.20, representan el calor asociado a la reacción de formación de cada compuesto:

Para los anhídridos



Para los diácidos



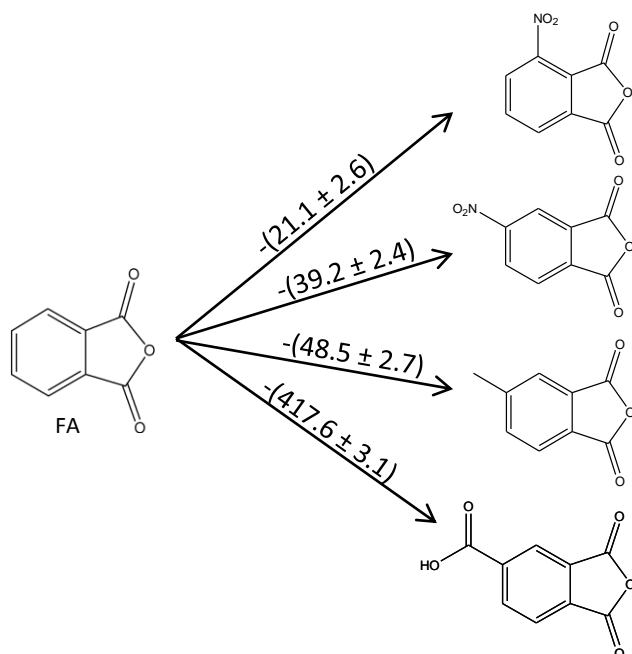
**Tabla 6.20. Entalpía estándar de combustión y entalpía estándar de formación en fase cristalina para los anhídridos y los diácidos a  $T = 298.15$  K y  $p^\circ = 0.1$  MPa.**

Compuesto	$\frac{\Delta_c H^\circ_m (\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ_m (\text{cr})^a}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	Compuesto	$\frac{\Delta_c H^\circ_m (\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ_m (\text{cr})^a}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
TMA	$-3235.2 \pm 2.7$	$-878.0 \pm 2.9$	TMAac	$-3221.8 \pm 2.1$	$-1177.3 \pm 2.4$
3NFA	$-3095.3 \pm 2.2$	$-481.5 \pm 2.4$	3NFAac	$-3069.7 \pm 1.8$	$-792.9 \pm 2.1$
4NFA	$-3077.2 \pm 1.9$	$-499.6 \pm 2.2$	4NFAac	$-3074.7 \pm 1.7$	$-787.9 \pm 2.0$
4MFA	$-3890.2 \pm 2.2$	$-508.9 \pm 2.5$	4MFAac	$-3846.6 \pm 2.1$	$-838.3 \pm 2.4$

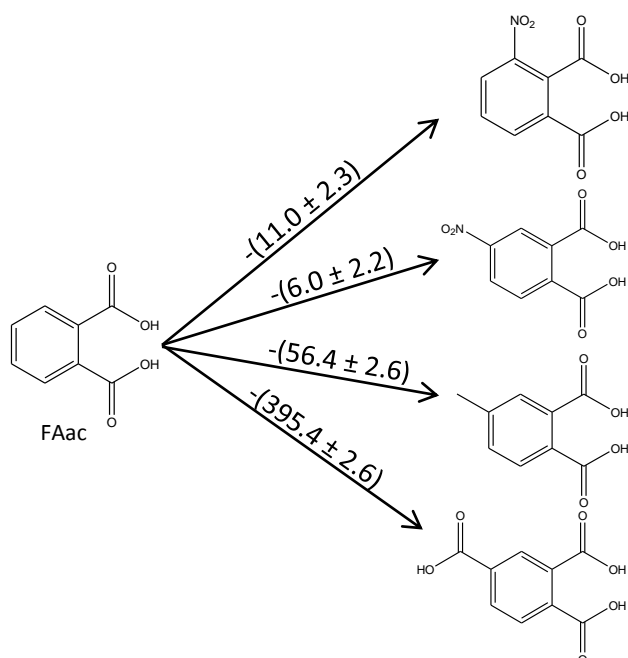
<sup>a</sup>La incertidumbre asignada corresponde a la incertidumbre expandida, teniendo un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.

Para el diácido TMAac, Yukhno et al.<sup>28</sup> reportaron la energía y la entalpía molar estándar de combustión y la entalpía molar estándar de formación en fase cristalina como:  $\Delta_c U^\circ_m (\text{cr}) = -(3223.65 \pm 0.79)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_c H^\circ_m (\text{cr}) = -(3219.92 \pm 0.79)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta_f H^\circ_m (\text{cr}) = -(1179.18 \pm 0.79)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Estos valores comparados con los del presente trabajo, difieren en un 0.06 % para la energía y entalpía molar estándar de combustión, y en un 0.16 % respecto a la entalpía molar estándar de formación en fase cristalina.

A partir de las entalpías de formación en fase cristalina de los compuestos en estudio (Tabla 6.20), del anhídrido ftálico ( $\Delta_f H_m^\circ = -460.4 \pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y del ácido ftálico ( $\Delta_f H_m^\circ = -781.9 \pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>108</sup> fue posible determinar la contribución energética de los grupos nitro, metilo y ácido carboxílico en fase cristalina. Los esquemas para este cálculo se presentan, Figuras 6.10 y 6.11.



**Figura 6.10.** Incrementos entálpicos de formación,  $\Delta\Delta_f H_m^\circ$  (cr), en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre los anhídridos.



**Figura 6.11.** Incrementos entálpicos de formación,  $\Delta\Delta_f H_m^\circ$  (cr), en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre los diácidos.



La entalpía de formación en fase cristalina depende tanto de las energías de los enlaces de la molécula, como de las energías debidas a sus interacciones intermoleculares en la red cristalina. En la Tabla 6.21 se resumen los incrementos entálpicos de cada grupo y la entalpía de formación en fase cristalina de cada compuesto. Se puede observar que, el grupo -COOH confiere mayor estabilidad sobre la estructura química base ya que como grupo presenta la contribución más negativa a la entalpía de formación, seguida por el grupo -CH<sub>3</sub> y finalmente por el grupo -NO<sub>2</sub>. Dicha tendencia también se observa con la  $\Delta_f H_m^\circ$  del compuesto. La mayor contribución del TMA y TMAac a una entalpía de formación más negativa respecto a los demás compuestos, en fase cristalina, se puede deber a que el grupo carboxilo es capaz de formar enlaces de hidrógeno tanto intra como intermolecularmente, y estos últimos, son más fuertes que las interacciones intermoleculares tipo fuerzas de dispersión de London que se presentan mayoritariamente en las otras moléculas. Un análisis de la influencia de la estructura molecular de cada grupo sustituyente en la estructura base del anhídrido y ácido ftálico se realizará a partir de los valores de las entalpías de formación en fase gaseosa.

**Tabla 6.21. Valores de los incrementos entálpicos de formación en fase cristalina.**

Compuesto	Grupo funcional	$\Delta\Delta_f H_m^\circ$ (cr) /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr, compuesto) /kJ·mol <sup>-1</sup>
3NFA	-NO <sub>2</sub>	-21.1 ± 2.6	-481.5 ± 2.4
4NFA	-NO <sub>2</sub>	-39.2 ± 2.4	-499.6 ± 2.2
4MFA	-CH <sub>3</sub>	-48.5 ± 2.7	-508.9 ± 2.5
TMA	-COOH	-417.6 ± 3.1	-878.0 ± 2.9
3NFAac	-NO <sub>2</sub>	-11.0 ± 2.3	-792.9 ± 2.1
4NFAac	-NO <sub>2</sub>	-6.0 ± 2.2	-787.9 ± 2.0
4MFAac	-CH <sub>3</sub>	-56.4 ± 2.6	-838.3 ± 2.4
TMAac	-COOH	-395.4 ± 2.6	-1177.3 ± 2.4

Con lo que respecta a los isómeros de anhídridos (3NFA - 4NFA) y de diácidos (3NFAac - 4NFAac), éstos presentan una mayor entalpía de formación en fase condensada tanto del compuesto como del grupo funcional nitro, haciéndolos más inestables termodinámicamente, sin embargo, el 3NFA y 3NFAac presentan distinta tendencia en entalpía de formación respecto del 4NFA y 4NFAac, esto se puede explicar con el valor de la temperatura de fusión, donde se infiere que existe una mayor energía de cohesión en los cristales del 4NFA y del 3NFAac, Tabla 6.22.

**Tabla 6.22. Entalpía de fusión y la entalpía estándar de formación en fase condensada entre los isómeros.**

Anhídridos	$\Delta_{fus} H^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr) /kJ·mol <sup>-1</sup>	Diácidos	$\Delta_{fus} H^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr) /kJ·mol <sup>-1</sup>
<b>3NFA</b>	20.30 ± 0.08	-481.5 ± 2.4	<b>4NFAac</b>	55.31 ± 0.73	-792.9 ± 2.1
<b>4NFA</b>	22.74 ± 0.36	-499.6 ± 2.2	<b>3NFAac</b>	37.04 ± 0.26	-787.9 ± 2.0



## 6.5 Estudios por efusión de Knudsen.

Se llevó a cabo la determinación de la  $\Delta_{\text{sub}}H_m$  por el método de efusión de Knudsen de los anhídridos TMA, 3NFA, 4NFA y 4MFA. En las Tablas 6.23 a 6.26 se muestran los experimentos en el intervalo de temperatura de (332.97 a 366.36) 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  $\ln v$ . En las Figuras 6.12 a 6.15 se muestran los gráficos generados, a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 4.5, sección 4.2). De los valores de las pendientes de los gráficos para cada celda se calcularon las entalpías de sublimación correspondientes a cada compuesto.

Los ajustes a la función lineal para el TMA, tuvieron un coeficiente de correlación promedio superior a 0.996, para el 3NFA 0.995, para el 4NFA 0.990 y para el 4MFA 0.993. El valor de la entalpía de sublimación promedio a la temperatura media de los experimentos realizados ( $T_m$ ) así como su incertidumbre, mostrada al final de cada tabla, es el promedio pesado.<sup>104-106</sup>

**Tabla 6.23. Resultados de los experimentos de efusión de Knudsen para el TMA.**

T /K	$\times 10^3(1/T)$ /K <sup>-1</sup>	t /s	Velocidad de efusión ( $\Delta m/\Delta t$ )·10 <sup>11</sup> /(kg·s <sup>-1</sup> )				$v \cdot 10^{10}$ /kg·s <sup>-1</sup> ·K <sup>1/2</sup>				Ln v							
			a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d				
<b>TMA</b>																		
352.66	2.84	7450	3.221	2.685	2.013	0.671	0.60	0.50	0.38	0.13	-0.50	-0.68	-0.97	-2.07				
352.67	2.84	7450	3.356	2.685	2.148	0.671	0.63	0.50	0.40	0.13	-0.46	-0.68	-0.91	-2.07				
354.25	2.82	7500	3.867	3.200	2.533	0.800	0.73	0.60	0.48	0.15	-0.32	-0.51	-0.74	-1.89				
354.26	2.82	7500	4.000	3.200	2.400	0.800	0.75	0.60	0.45	0.15	-0.28	-0.51	-0.79	-1.89				
356.65	2.80	7200	5.000	4.306	3.194	0.972	0.94	0.81	0.60	0.18	-0.06	-0.21	-0.51	-1.69				
356.66	2.80	7200	4.861	4.306	3.056	0.972	0.92	0.81	0.58	0.18	-0.09	-0.21	-0.55	-1.69				
358.71	2.79	7850	6.369	5.096	4.076	1.274	1.21	0.97	0.77	0.24	0.19	-0.04	-0.26	-1.42				
358.71	2.79	7850	6.369	5.096	3.949	1.274	1.21	0.97	0.75	0.24	0.19	-0.04	-0.29	-1.42				
361.39	2.77	7850	8.408	6.879	5.223	1.656	1.60	1.31	0.99	0.31	0.47	0.27	-0.01	-1.16				
364.12	2.75	7850	11.083	9.172	7.006	2.166	2.11	1.75	1.34	0.41	0.75	0.56	0.29	-0.88				
<b>CELDA</b>			<b><math>\Delta_{\text{sub}}H(355.01 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>															
			<b>a</b>				<b>b</b>				<b>c</b>				<b>d</b>			
			115.2 ± 1.8				115.1 ± 2.0				114.7 ± 2.6				111.0 ± 2.2			
			<b>Valor del promedio pesado: <math>\langle \Delta_{\text{sub}}H(355.01 \text{ K}) \rangle = (114.2 \pm 4.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>															

a, b, c, d: celdas con orificios de efusión de diferentes diámetros.

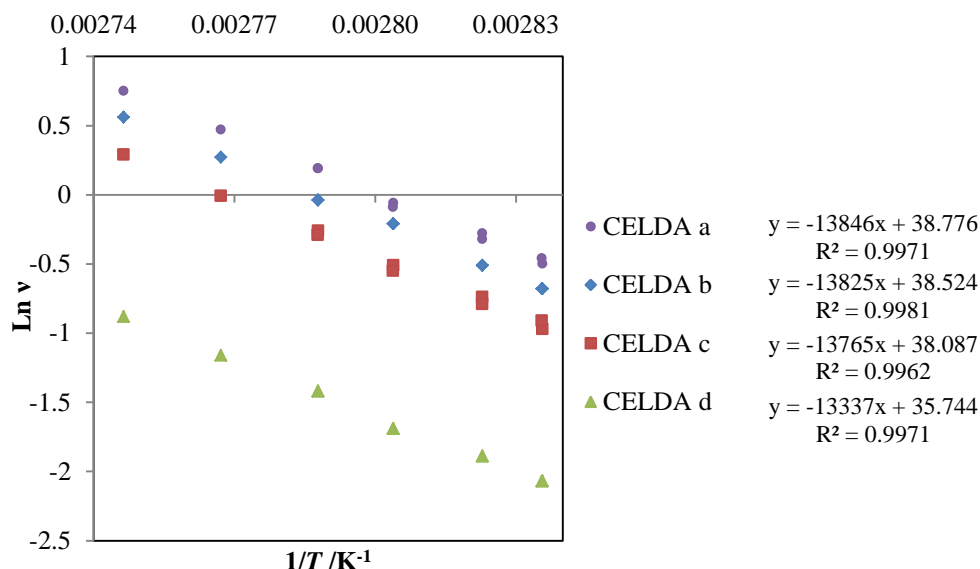


Figura 6.12. Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el anhídrido TMA.

Tabla 6.24. Resultados de los experimentos de efusión de Knudsen para el 3NFA.

$T/K$	$\times 10^3(1/T)$ $/K^{-1}$	$t/s$	Velocidad de efusión $(\Delta m/\Delta t) \cdot 10^{10}/(kg \cdot s^{-1})$				$v \cdot 10^9$ $/kg \cdot s^{-1} \cdot K^{1/2}$				$\ln v$				
			3NFA	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
354.28	2.82	20400	1.789	1.064	0.701	0.211	3.37	2.00	1.32	0.40	1.21	0.69	0.28	-0.92	
358.26	2.79	21600	2.468	1.500	0.949	0.282	4.67	2.84	1.80	0.53	1.54	1.04	0.59	-0.63	
358.23	2.79	21600	2.505	1.519	1.000	0.301	4.74	2.87	1.89	0.57	1.56	1.06	0.64	-0.56	
360.68	2.77	20460	3.128	1.848	1.202	0.357	5.94	3.51	2.28	0.68	1.78	1.26	0.83	-0.39	
361.89	2.76	20580	3.581	2.094	1.346	0.408	6.81	3.98	2.56	0.78	1.92	1.38	0.94	-0.25	
361.83	2.76	20580	3.518	2.085	1.356	0.408	6.69	3.97	2.58	0.78	1.90	1.38	0.95	-0.25	
363.88	2.75	20400	4.054	2.520	1.637	0.485	7.73	4.81	3.12	0.93	2.05	1.57	1.14	-0.08	
366.36	2.73	20400	5.186	3.059	1.985	0.598	9.93	5.85	3.80	1.14	2.30	1.77	1.33	0.14	
CELDA						$\Delta_{\text{sub}}H(360.67 \text{ K})$ $/kJ \cdot mol^{-1}$									
a						$97.1 \pm 2.2$									
b						$96.8 \pm 1.2$									
c						$95.9 \pm 2.2$									
d						$95.9 \pm 2.7$									
<b>Valor del promedio pesado: <math>\langle \Delta_{\text{sub}}H(360.67 \text{ K}) \rangle = (96.6 \pm 3.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>															

a, b, c, d: celdas con orificios de efusión de diferentes diámetros.

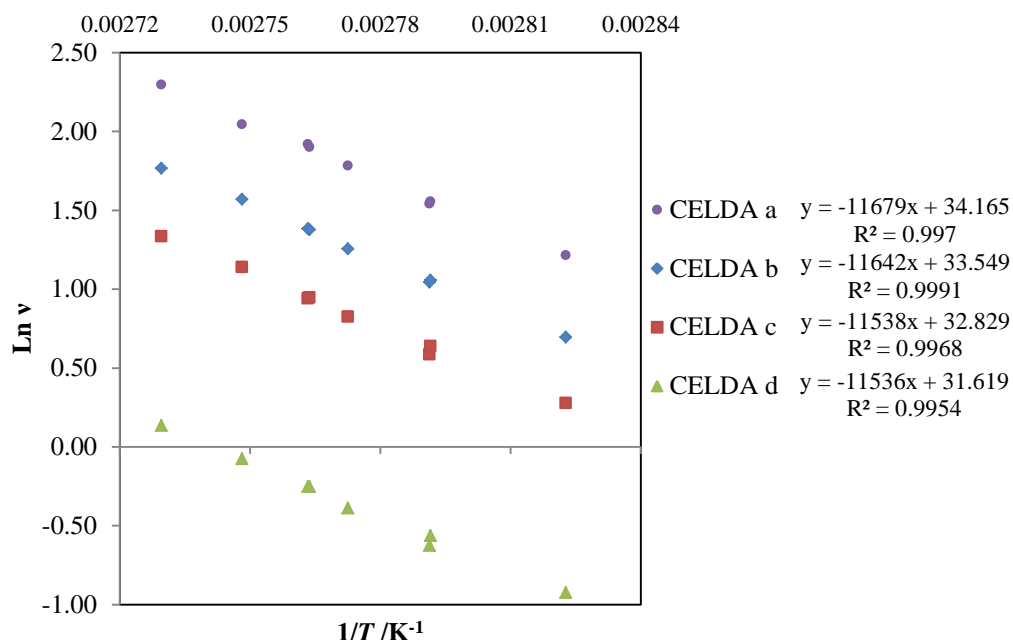


Figura 6.13. Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el anhídrido 3NFA.

Tabla 6.25. Resultados de los experimentos de efusión de Knudsen para el 4NFA.

$T/K$	$\times 10^3(1/T)$ $/K^{-1}$	$t/s$	Velocidad de efusión ( $\Delta m/\Delta t$ ) $\cdot 10^{10}/(kg\cdot s^{-1})$				$v \cdot 10^9$ $/kg\cdot s^{-1}\cdot K^{1/2}$				$\ln v$			
			a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
<b>4NFA</b>														
344.61	2.90	19860	2.805	2.452	1.818	0.740	5.21	4.55	3.37	1.37	1.65	1.52	1.22	0.32
346.18	2.89	18780	3.280	2.955	2.119	0.809	6.10	5.50	3.94	1.51	1.81	1.70	1.37	0.41
348.07	2.87	18000	4.322	3.733	2.844	1.011	8.06	6.97	5.31	1.89	2.09	1.94	1.67	0.63
350.06	2.86	19200	5.422	4.688	3.547	1.260	10.14	8.77	6.64	2.36	2.32	2.17	1.89	0.86
352.01	2.84	20520	6.023	5.322	3.942	1.501	11.30	9.98	7.40	2.82	2.42	2.30	2.00	1.04
354.30	2.82	18000	7.533	7.089	4.939	1.833	14.18	13.34	9.30	3.45	2.65	2.59	2.23	1.24
356.61	2.80	15900	9.044	8.044	5.918	2.384	17.08	15.19	11.18	4.50	2.84	2.72	2.41	1.50
358.28	2.79	18420	10.738	9.533	6.982	2.698	20.33	18.04	13.21	5.11	3.01	2.89	2.58	1.63
<b>CELDA</b>						$\Delta_{\text{sub}}H(351.27\text{ K})$ $/kJ\cdot mol^{-1}$								
a						$100.2 \pm 3.7$								
b						$102.2 \pm 3.5$								
c						$100.7 \pm 4.1$								
d						$101.6 \pm 2.0$								
<b>Valor del promedio pesado: <math>\langle \Delta_{\text{sub}}H(351.27\text{ K}) \rangle = (101.4 \pm 5.9) kJ\cdot mol^{-1}</math></b>														

a, b, c, d: celdas con orificios de efusión de diferentes diámetros.

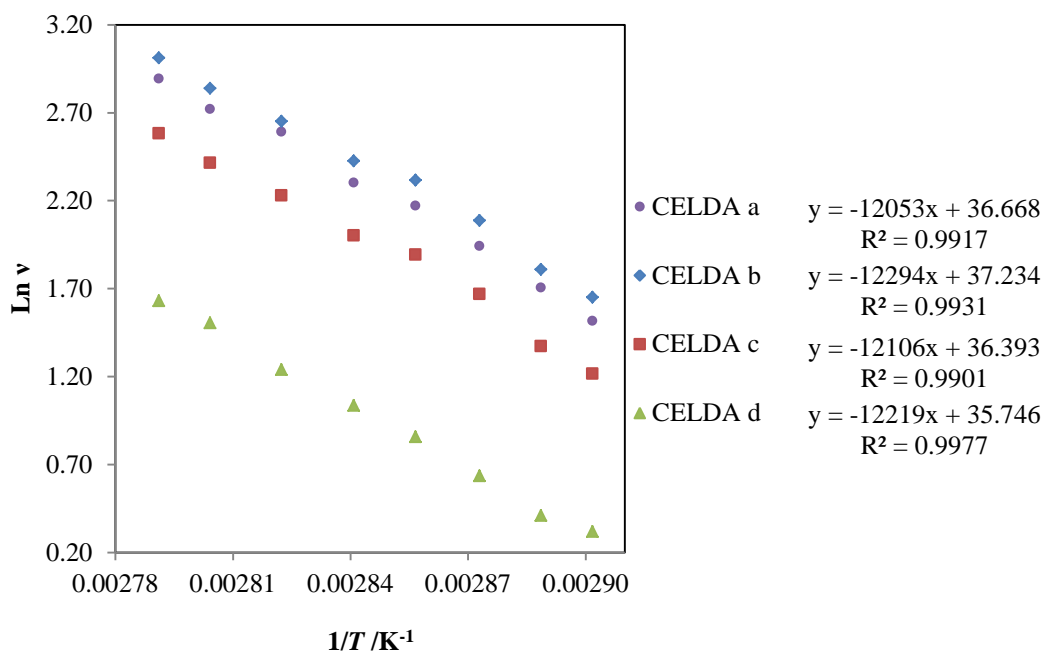
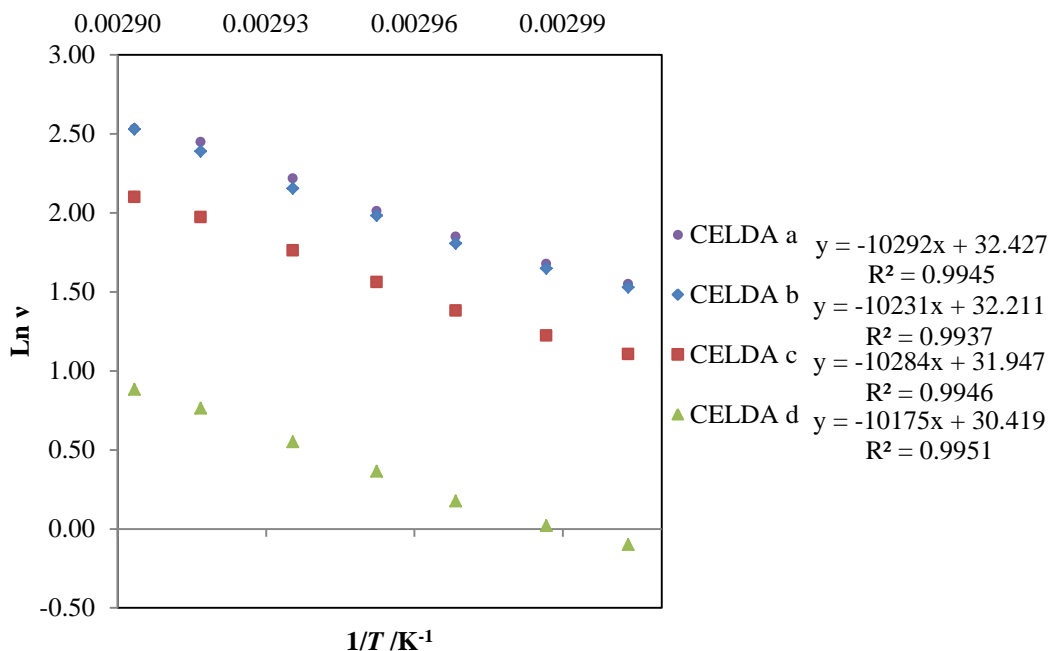


Figura 6.14. Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el anhídrido 4NFA.

Tabla 6.26. Resultados de los experimentos de effusion de Knudsen para el 4MFA.

$T/K$	$\times 10^3(1/T)$ $/K^{-1}$	$t/s$	Velocidad de efusión $(\Delta m/\Delta t) \cdot 10^9 / (kg \cdot s^{-1})$				$v \cdot 10^8$ $/kg \cdot s^{-1} \cdot K^{1/2}$				$\ln v$			
			a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
<b>4MFA</b>														
332.97	3.00	21720	2.580	2.529	1.656	0.496	4.71	4.61	3.02	0.91	1.55	1.53	1.11	-0.10
334.82	2.99	21720	2.924	2.842	1.859	0.558	5.35	5.20	3.40	1.02	1.68	1.65	1.22	0.02
336.89	2.97	22620	3.463	3.319	2.171	0.650	6.36	6.09	3.98	1.19	1.85	1.81	1.38	0.18
338.71	2.95	21840	4.062	3.946	2.592	0.783	7.48	7.26	4.77	1.44	2.01	1.98	1.56	0.36
340.66	2.94	12900	4.976	4.675	3.156	0.940	9.18	8.63	5.82	1.74	2.22	2.16	1.76	0.55
342.84	2.92	12900	6.253	5.898	3.883	1.160	11.58	10.92	7.19	2.15	2.45	2.39	1.97	0.76
344.43	2.90	10800	6.773	6.767	4.399	1.302	12.57	12.56	8.16	2.42	2.53	2.53	2.10	0.88
<b>CELDA</b>						$\Delta_{sub}H(338.76 K)$ $/kJ \cdot mol^{-1}$								
						a $85.6 \pm 2.9$								
						b $85.1 \pm 3.0$								
						c $85.5 \pm 2.8$								
						d $84.6 \pm 2.7$								
<b>Valor del promedio pesado: <math>\langle \Delta_{sub}H(338.76 K) \rangle = (85.2 \pm 5.7) kJ \cdot mol^{-1}</math></b>														

a, b, c, d: celdas con orificios de efusión de diferentes diámetros.



**Figura 6.15.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el anhídrido 4MFA.

La entalpía molar estándar de sublimación a la temperatura de 298.15 K fue calculada a partir de la ley de Kirchoff, ecuación 6.29.

$$\Delta_{\text{sub}}H_m(T = 298.15\text{K}) = \Delta_{\text{sub}}H_m(T_m) + \int_{T_m}^{298.15\text{K}} \Delta C_{p,m} dT \quad (6.29)$$

donde  $\Delta_{\text{sub}}H_m(T_m)$  es la entalpía molar de sublimación a la  $T_m$ , y  $\Delta C_{p,m}$  es la diferencia de  $[C_{p,m}(\text{g}) - C_{p,m}(\text{cr})]$ . Los valores de  $C_{p,m}(\text{g})$  para TMA, 3NFA, 4NFA y 4MFA se calcularon de termodinámica estadística (sección 5.5 y 5.6), utilizando las frecuencias vibracionales aplicando la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Los valores  $C_{p,m}(\text{cr})$  se determinaron experimentalmente por DSC a 298.15K (sección 6.3).

La Tabla 6.27 muestra un resumen de los resultados de la entalpía de sublimación a la temperatura media experimental y a la temperatura de 298.15 K.



**Tabla 6.27. Entalpías de sublimación, a la temperatura promedio y a  $T = 298.15$  K de los anhídridos en estudio.**

Compound	No. Exp.	$T_m$ /K	$\Delta_{\text{sub}}H_m(T_m)^a$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{sub}}H_m(T = 298.15 \text{ K})^b$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
TMA	10	357.0	114.2 ± 2.1	118.6 ± 4.2
3NFA	8	360.7	96.6 ± 1.7	100.4 ± 3.5
4NFA	8	351.3	101.4 ± 2.9	103.6 ± 5.9
4MFA	7	338.8	85.2 ± 2.8	85.7 ± 5.7

<sup>a</sup>La incertidumbre asignada corresponde a la desviación estándar de la media. <sup>b</sup>La incertidumbre asignada corresponde a la incertidumbre expandida, teniendo un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.

De los valores obtenidos en la tabla anterior, se observa que las entalpías de sublimación llevan la siguiente tendencia:

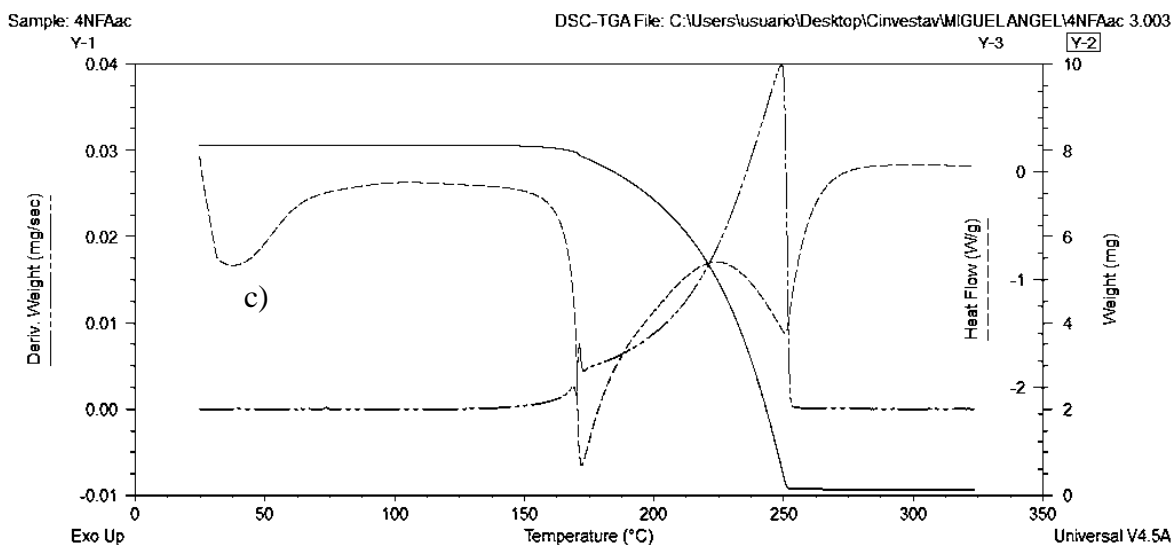
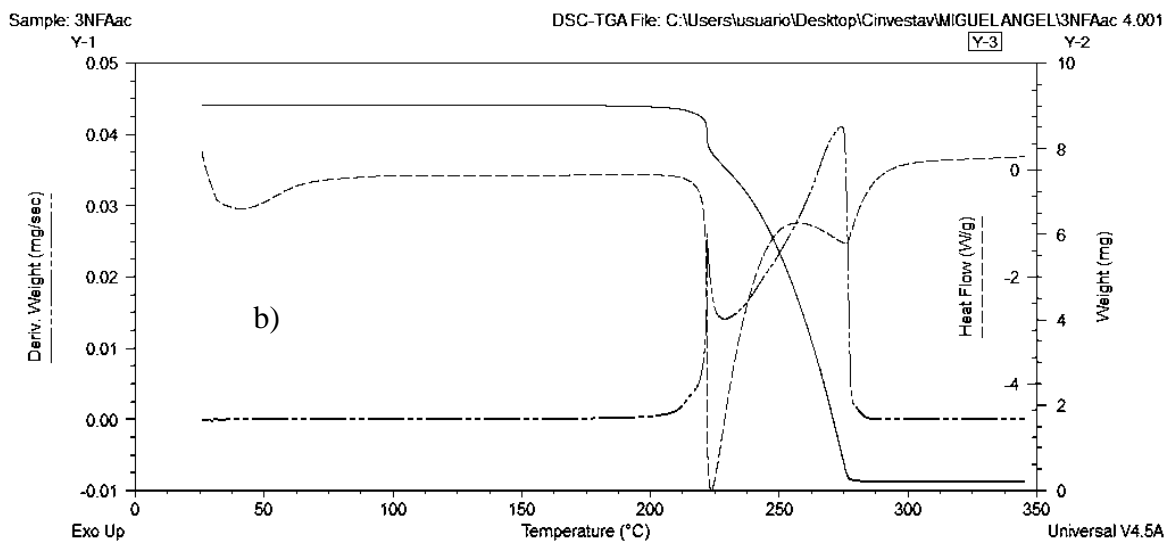
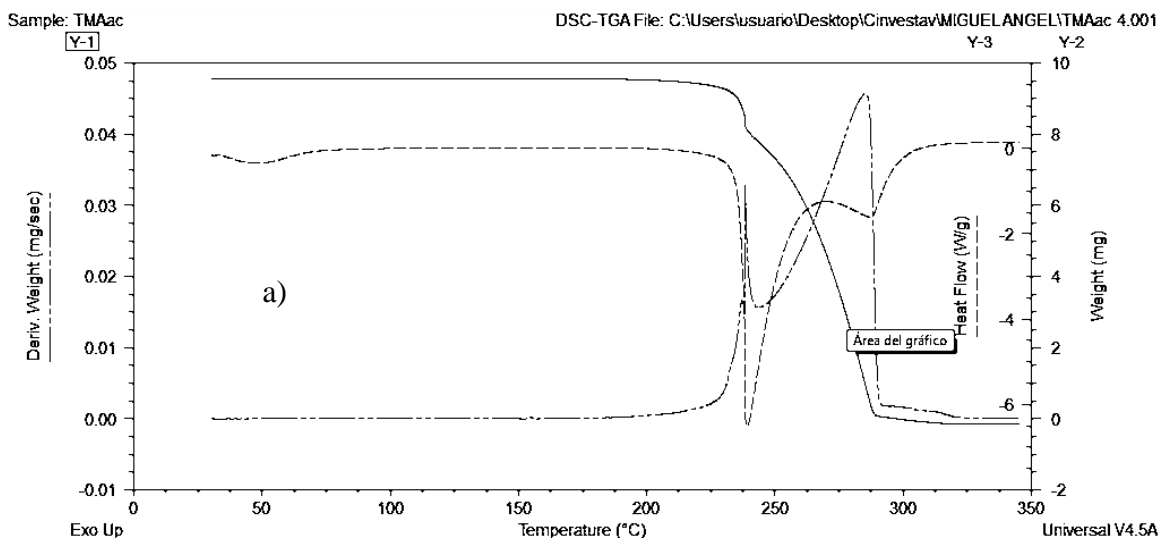
$$\Delta_{\text{sub}}H(\text{TMA}) > \Delta_{\text{sub}}H(4\text{NFA}) \sim \Delta_{\text{sub}}H(3\text{NFA}) > \Delta_{\text{sub}}H(4\text{MFA})$$

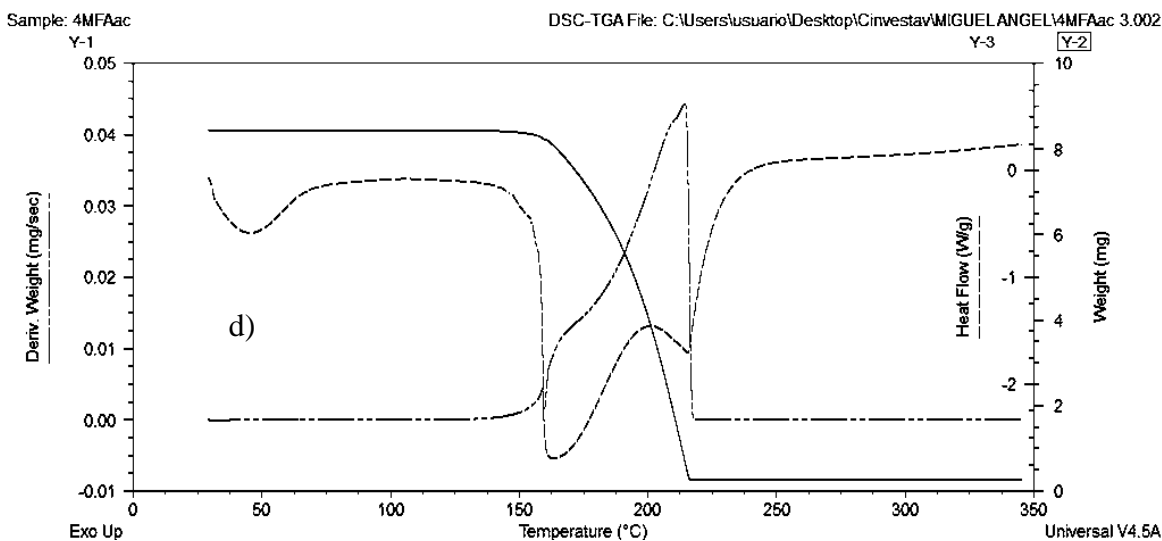
Lo que indica que las interacciones intermoleculares presentes en la fase cristalina son mayores para el TMA ya que la presencia del grupo carboxílico tiende a formar enlaces de hidrógeno, Figura 1.13 (sección 1.3). Para los isómeros con el grupo nitro, puede observarse que sus interacciones son menos intensas en comparación con el TMA, pero muy semejantes entre sí. Con lo que respecta al 4MFA el impedimento estérico del grupo metilo y su carácter electro-donador debilita sus interacciones intermoleculares en 32.9 kJ·mol<sup>-1</sup>, con relación al TMA. La tendencia en las entalpías de sublimación es semejante a la que se observa para las temperaturas y entalpías de fusión.

## 6.6 Estudios por Termogravimetría.

Las entalpías de sublimación de los derivados del ácido ftálico, se determinaron por termogravimetría debido a que tienden a descomponerse cuando son sometidos a períodos prolongados de calentamiento, por ello no se utilizó el método de Knudsen. La calibración del equipo de TGA y el método se explicaron en la sección 4.3.2.

En la Figura 6.16, se muestran los termogramas obtenidos para los derivados de ácidos ftálicos estudiados, la línea continua (—) representa la pérdida de masa, la línea discontinua (— · —) la pendiente de la pérdida de masa y la línea segmentada (---) es la señal del DSC, es decir de flujo de energía en función del tiempo.





**Figura 6.16.** Termogramas característicos para el diácido:

a) TMAac, b) 3NFAac, c) 4NFAac y d) 4MFAac.

Con las condiciones adecuadas de flujo de nitrógeno ( $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) y velocidad de calentamiento ( $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ), se observó lo siguiente:

Para la señal de DSC (línea segmentada ---), el primer pico endotérmico se refiere al punto de fusión, el segundo pico endotérmico corresponde a su punto de vaporización. Las temperaturas de fusión de cada compuesto en cada termograma están en concordancia con los valores de las Tablas 6.5 a la 6.8 de la sección 6.2.

Si antes del pico de fusión existe una variación de pérdida de masa (línea continua —) que se confirma por su pendiente (línea discontinua - · ·), se considera que el compuesto sublima. Para los estándares primarios y para el TMAac la pérdida de masa fue más apreciable en el proceso de vaporización (Figura 6.16a), mientras que para los otros tres diácidos (3NFAac, 4NFAac y 4MFAac) se dio en el proceso de sublimación (Figura 6.16b, 6.16c y 6.16d). Bajo estas condiciones la técnica de termogravimetría fue de utilidad para determinar la  $\Delta_{\text{sub}}H_m$ , sin que los diácidos sufrieran descomposición química. Para el caso de los compuestos 4NFA y 4NFAac hay un reporte de estudios termogravimétricos publicado por Howell et al.<sup>109</sup> En dicho trabajo se dice que la pérdida de masa de estos compuestos se debe únicamente a una descomposición, sin embargo, como se muestra en el presente trabajo, un análisis adecuado de las técnicas acopladas TGA y DSC, pueden brindar información más certera de un proceso físico en comparación con un químico.

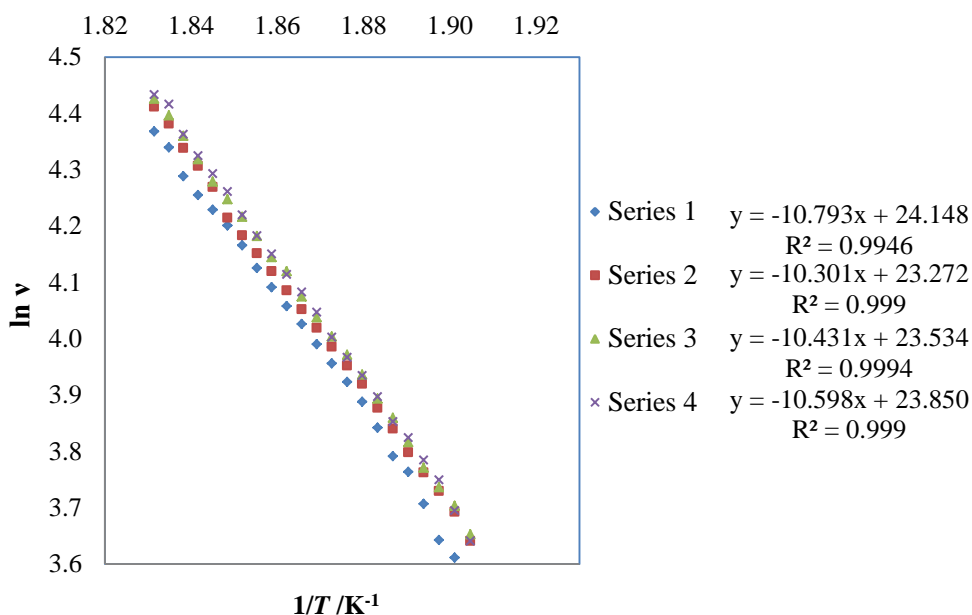


En la Tabla 6.28 se muestran los resultados de las series de experimentos para TMAAc, en dichas tablas se exponen la pérdida de masa en función del tiempo ( $dm/dt$ ), y el valor  $v$  que incluye  $(1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$  en el intervalo de temperatura  $T$  de (525.0 a 535.0) K. El gráfico que se muestra en la Figura 6.17, tuvo un ajuste a la función lineal con un coeficiente de correlación superior a 0.996 y de cuya pendiente se calculó la entalpía de vaporización a la temperatura media.

**Tabla 6.28. Experimentos de vaporización para TMAAc por TGA/DSC.<sup>a</sup>**

$T$ /K	$m$ /(kg)·10 <sup>5</sup>	$t$ /(s)	$(dm/dt) \cdot 10^9$ /kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^3$ /(kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$10^3/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\ln v$
<b>Series 1</b>						
525.0	2.0	1309	15.020	34.681	1.905	3.546
530.0	2.5	1335	19.099	44.308	1.887	3.791
535.0	3.2	1362	23.190	54.052	1.869	3.990
540.0	3.8	1391	27.520	64.444	1.852	4.166
545.0	4.6	1422	32.590	76.669	1.835	4.339
550.0	5.6	1452	38.500	90.987	1.818	4.511
$\Delta_{\text{vap}}H_m$ (537.5 K) = (88.6 ± 1.1) kJ·mol <sup>-1</sup>						
<b>Series 2</b>						
525.0	2.3	1402	16.500	38.098	1.905	3.640
530.0	2.9	1427	20.050	46.515	1.887	3.840
535.0	3.5	1455	23.870	55.637	1.869	4.019
540.0	4.2	1484	28.010	65.591	1.852	4.183
545.0	5.1	1514	34.000	79.986	1.835	4.382
550.0	6.3	1545	41.000	96.895	1.818	4.574
$\Delta_{\text{vap}}H_m$ (537.5 K) = (86.7 ± 0.6) kJ·mol <sup>-1</sup>						
<b>Series 3</b>						
525.0	2.3	1375	16.700	38.560	1.905	3.652
530.0	2.9	1401	20.450	47.442	1.887	3.860
535.0	3.5	1428	24.320	56.686	1.869	4.038
540.0	4.2	1458	28.950	67.792	1.852	4.216
545.0	5.1	1488	34.500	81.162	1.835	4.396
550.0	6.2	1375	41.000	96.895	1.818	4.574
$\Delta_{\text{vap}}H_m$ (537.5 K) = (86.5 ± 0.4) kJ·mol <sup>-1</sup>						
<b>Series 4</b>						
525.0	2.3	1309	16.500	38.098	1.905	3.640
530.0	2.8	1335	20.310	47.118	1.887	3.853
535.0	3.5	1362	24.550	57.222	1.869	4.047
540.0	4.2	1391	29.040	68.003	1.852	4.220
545.0	5.2	1422	35.200	82.809	1.835	4.417
550.0	6.4	1452	41.980	99.211	1.818	4.597
$\Delta_{\text{vap}}H_m$ (537.5 K) = (88.6 ± 0.5) kJ·mol <sup>-1</sup>						
$\langle \Delta_{\text{vap}}H_m$ (537.5 K) $\rangle = (87.3 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						

<sup>a</sup> La incertidumbre calculada es la incertidumbre expandida.



**Figura 6.17.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el TMAac.

En la Tabla 6.29, se muestran los valores calculados de la entalpía de sublimación para el TMAac a 298.15 K. Este valor fue calculado, al igual que para las sustancias de referencia, usando las expresiones propuestas por Chickos (ecuaciones 4.7, 4.8 y 4.9).

**Tabla 6.29. Entalpía de sublimación para TMAac a  $T = 298.15$  K.**

<b>TMAac</b>	
$T_m$ /K	537.5
$T_{fus}$ /K	$521.8 \pm 1.0$
$\Delta_{fus}H_m(T_{fua})$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$56.6 \pm 1.6$
$\Delta_{fus}H_m(298.15 \text{ K})$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$44.4 \pm 1.8$
$\Delta_{vap}H_m(T_m)$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$87.3 \pm 1.1$
$\Delta_{vap}H_m(298.15 \text{ K})$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$102.6 \pm 1.1$
$\Delta_{sub}H_m(298.15 \text{ K})$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$147.3 \pm 2.3$

Por otra parte, con la pérdida de masa para el 3NFAac, 4NFAac y 4MFAac (apreciable en el proceso de sublimación), y con el uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron, se calculó la entalpía de sublimación para dichos diácidos a la temperatura media.

La entalpía molar estándar de sublimación a la temperatura de 298.15 K fue calculada a partir de la ley de Kirchoff (ecuación 6.29). Los valores de  $C_{p,m}$  (g) para los diácidos se calcularon de termodinámica estadística (sección 5.5 y 5.6), utilizando las frecuencias vibracionales a partir de sus geometrías optimizadas utilizando B3LYP con la base 6-311G\*\*+-. Los valores de  $C_{p,m}$  (cr) se determinaron experimentalmente por DSC a 298.15K (sección 6.3).

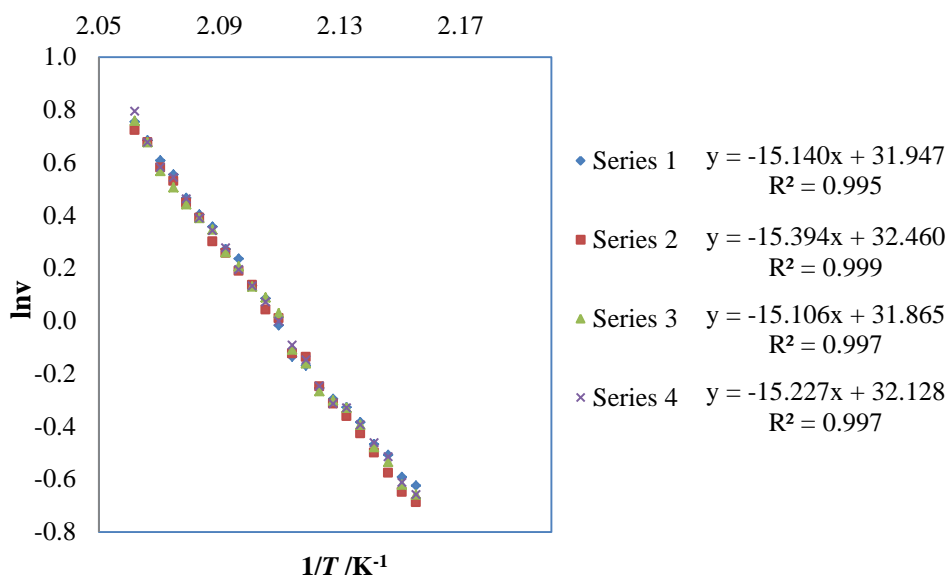


En las Tablas 6.30 a 6.32 se muestran los resultados de las series de experimentos de 3NFAac, 4NFAac y 4MFAac, en dichas tablas se exponen la pérdida de masa en función del tiempo ( $dm/dt$ ), y el valor  $v = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$  en el intervalo de temperatura  $T$  de (409 a 485.0) K. Los correspondientes gráficos se muestran en las Figuras 6.18 a 6.20, los ajustes a la función lineal tuvieron un coeficiente de correlación superior a 0.996. De las pendientes se calcularon las respectivas entalpías de sublimación a la temperatura media de cada conjunto de experimentos.

**Tabla 6.30. Experimentos de sublimación para el 3NFAac por TGA/DSC.<sup>a</sup>**

$T$ /K	$m$ /(kg)·10 <sup>7</sup>	$t$ /(s)	$(dm/dt) \cdot 10^9$ /kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^3$ /(kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$10^3/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\ln v$
<b>Series 1</b>						
465.0	2.6	1006	0.255	0.553	2.151	-0.593
470.0	3.5	1036	0.341	0.743	2.128	-0.297
475.0	5.3	1065	0.497	1.089	2.105	0.085
480.0	7.4	1095	0.679	1.496	2.083	0.403
485.0	10.8	1125	0.961	2.128	2.062	0.755
$\Delta_{\text{sub}}H_m(474.5 \text{ K}) = (125.9 \pm 2.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
<b>Series 2</b>						
465.0	2.5	1026	0.241	0.522	2.151	-0.649
470.0	3.5	1056	0.335	0.730	2.128	-0.315
475.0	5.2	1085	0.476	1.043	2.105	0.042
480.0	7.5	1115	0.671	1.477	2.083	0.390
485.0	10.7	1145	0.931	2.061	2.062	0.723
$\Delta_{\text{sub}}H_m(474.5 \text{ K}) = (128.0 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
<b>Series 3</b>						
465.0	2.5	1012	0.248	0.537	2.151	-0.621
470.0	3.5	1042	0.339	0.739	2.128	-0.302
475.0	5.3	1072	0.499	1.093	2.105	0.089
480.0	7.4	1102	0.670	1.476	2.083	0.389
485.0	10.9	1132	0.965	2.135	2.062	0.759
$\Delta_{\text{sub}}H_m(474.5 \text{ K}) = (125.6 \pm 1.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
<b>Series 4</b>						
465.0	2.6	1030	0.250	0.542	2.151	-0.613
470.0	3.5	1060	0.335	0.730	2.128	-0.315
475.0	5.3	1089	0.490	1.074	2.105	0.071
480.0	7.5	1119	0.670	1.476	2.083	0.389
485.0	11.5	1149	1.000	2.214	2.062	0.795
$\Delta_{\text{sub}}H_m(474.5 \text{ K}) = (126.6 \pm 1.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
<b><math>\langle \Delta_{\text{sub}}H_m(474.5 \text{ K}) \rangle = (126.9 \pm 2.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}</math></b>						

<sup>a</sup> La incertidumbre calculada es la incertidumbre expandida.



**Figura 6.18.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el 3NFAac.

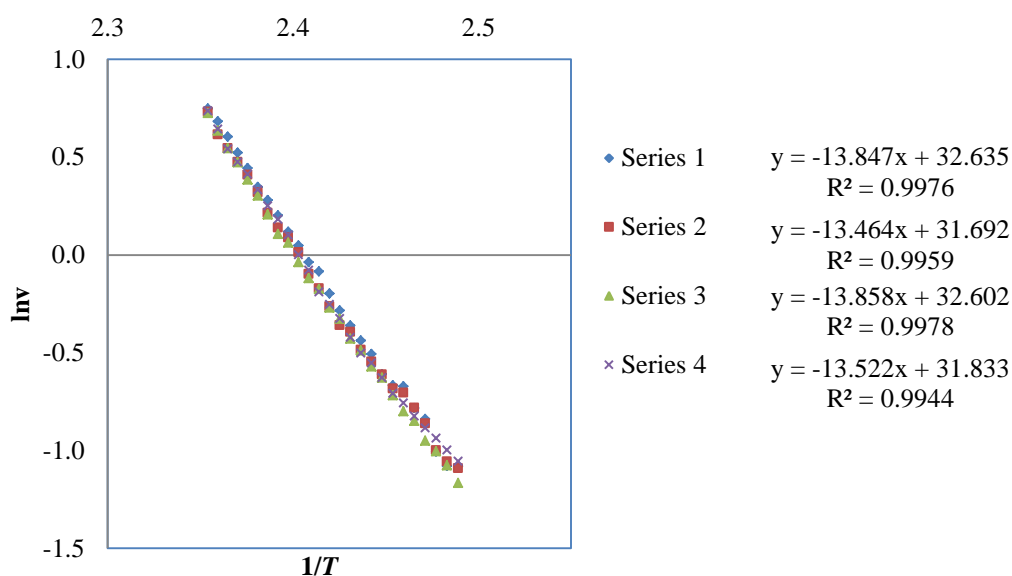
**Tabla 6.31. Experimentos de sublimación para el 4NFAac por TGA/DSC.<sup>a</sup>**

$T$ /K	$m$ /(kg)·10 <sup>7</sup>	$t$ /(s)	$(dm/dt) \cdot 10^9$ /kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^3$ /(kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$10^3/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\ln v$
<b>Series 1</b>						
410.0	1.1	677	0.167	0.339	0.244	-1.082
414.0	1.6	701	0.223	0.457	0.242	-0.784
418.0	2.1	725	0.293	0.602	0.239	-0.507
422.0	3.0	749	0.397	0.820	0.237	-0.199
426.0	4.2	773	0.542	1.125	0.235	0.118
430.0	6.0	797	0.747	1.557	0.233	0.443
434.0	8.3	821	1.008	2.111	0.230	0.747
$\Delta_{\text{sub}}H_m(422.0 \text{ K}) = (115.2 \pm 1.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
<b>Series 2</b>						
410.0	1.1	676	0.165	0.336	0.244	-1.092
414.0	1.6	700	0.224	0.458	0.242	-0.782
418.0	2.0	724	0.282	0.579	0.239	-0.547
422.0	2.8	748	0.372	0.768	0.237	-0.264
426.0	4.1	773	0.527	1.093	0.235	0.089
430.0	5.8	797	0.722	1.506	0.233	0.409
434.0	8.2	821	0.993	2.079	0.230	0.732
$\Delta_{\text{sub}}H_m(422.0 \text{ K}) = (111.9 \pm 1.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						
<b>Series 3</b>						
410.0	1.1	707	0.153	0.311	0.244	-1.166
414.0	1.5	731	0.209	0.428	0.242	-0.849
418.0	2.1	755	0.275	0.565	0.239	-0.570
422.0	2.9	779	0.370	0.763	0.237	-0.270
426.0	4.1	803	0.513	1.064	0.235	0.062
430.0	5.8	827	0.704	1.468	0.233	0.384
434.0	8.4	852	0.985	2.064	0.230	0.724
$\Delta_{\text{sub}}H_m(422.0 \text{ K}) = (115.2 \pm 1.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						

**Tabla 6.31. Experimentos de sublimación para el 4NFAac por TGA/DSC<sup>a</sup>(continuación).**

Series 4						
410.0	1.2	707	0.171	0.348	0.244	-7.962
414.0	1.6	731	0.214	0.439	0.242	-7.732
418.0	2.1	755	0.280	0.576	0.239	-7.460
422.0	2.9	779	0.376	0.776	0.237	-7.161
426.0	4.3	803	0.534	1.108	0.235	-6.806
430.0	6.0	827	0.725	1.512	0.233	-6.495
434.0	8.5	851	0.997	2.087	0.230	-6.172
$\Delta_{\text{sub}}H_m(422.0 \text{ K}) = (112.4 \pm 1.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						
$\langle \Delta_{\text{sub}}H_m(422.0 \text{ K}) \rangle = (114.1 \pm 2.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

<sup>a</sup> La incertidumbre calculada es la incertidumbre expandida.

**Figura 6.19.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el 4NFAac.**Tabla 6.32. Experimentos de sublimación para el 4MFAac por TGA/DSC.<sup>a</sup>**

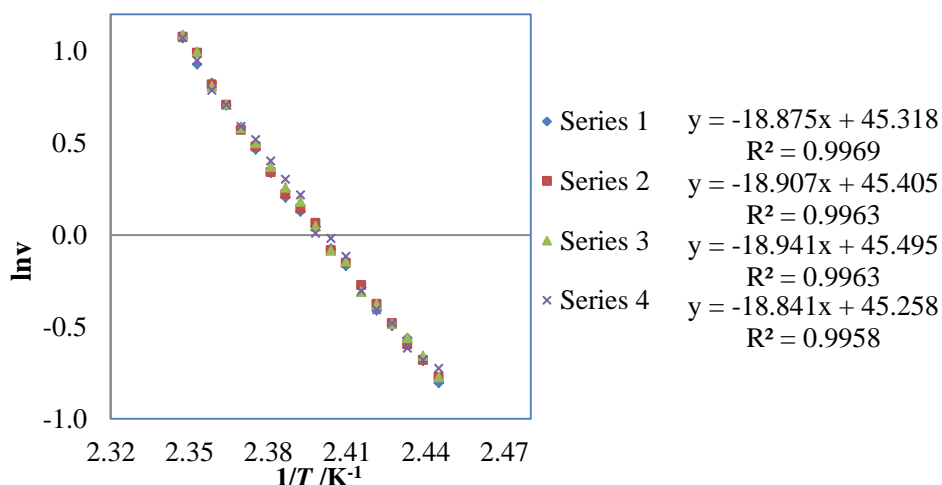
$T$ /K	$m$ /(kg)·10 <sup>7</sup>	$t$ /(s)	$(dm/dt) \cdot 10^9$ /kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^3$ /(kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$10^3/T$ (K <sup>-1</sup> )	$\ln v$
Series 1						
410.0	1.6	703	0.229	0.505	2.439	-0.683
412.0	2.0	715	0.276	0.609	2.427	-0.496
414.0	2.5	727	0.340	0.752	2.415	-0.285
416.0	3.1	740	0.419	0.929	2.404	-0.074
418.0	3.8	752	0.511	1.137	2.392	0.128
420.0	4.8	764	0.629	1.403	2.381	0.339
422.0	6.2	776	0.804	1.797	2.370	0.586
424.0	8.0	789	1.020	2.286	2.358	0.827
426.0	10.4	801	1.300	2.920	2.347	1.072
$\Delta_{\text{sub}}H_m(413.0 \text{ K}) = (143.6 \pm 2.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						



**Tabla 6.32. Experimentos de sublimación para el 4MFAac (continuación).**

Series 2						
410.0	1.56	679	0.230	0.507	2.439	-0.680
412.0	1.93	691	0.280	0.619	2.427	-0.480
414.0	2.42	703	0.344	0.762	2.415	-0.272
416.0	2.97	715	0.415	0.921	2.404	-0.082
418.0	3.77	727	0.518	1.153	2.392	0.143
420.0	4.66	739	0.631	1.407	2.381	0.342
422.0	5.96	752	0.792	1.771	2.370	0.571
424.0	7.74	765	1.012	2.268	2.358	0.819
426.0	10.17	777	1.309	2.940	2.347	1.079
$\Delta_{\text{sub}}H_m(413.0 \text{ K}) = (143.5 \pm 2.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						
Series 3						
410.0	1.6	684	0.235	0.518	2.439	-0.658
412.0	1.9	696	0.279	0.616	2.427	-0.484
414.0	2.3	708	0.332	0.734	2.415	-0.309
416.0	3.0	720	0.414	0.919	2.404	-0.084
418.0	3.9	732	0.539	1.198	2.392	0.181
420.0	4.8	744	0.650	1.450	2.381	0.372
422.0	6.1	757	0.801	1.791	2.370	0.583
424.0	7.7	769	1.001	2.243	2.358	0.808
426.0	10.3	781	1.321	2.967	2.347	1.088
$\Delta_{\text{sub}}H_m(413.0 \text{ K}) = (144.1 \pm 2.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						
Series 4						
410.0	1.6	677	0.230	0.507	2.439	-0.680
412.0	1.9	689	0.280	0.619	2.427	-0.480
414.0	2.3	701	0.333	0.738	2.415	-0.304
416.0	3.2	713	0.442	0.981	2.404	-0.019
418.0	4.1	725	0.559	1.244	2.392	0.218
420.0	4.9	738	0.670	1.495	2.381	0.402
422.0	6.1	750	0.808	1.806	2.370	0.591
424.0	7.5	763	0.980	2.196	2.358	0.787
426.0	10.1	775	1.302	2.925	2.347	1.073
$\Delta_{\text{sub}}H_m(413.0 \text{ K}) = (143.6 \pm 2.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						
$\Delta_{\text{sub}}H_m(413.0 \text{ K}) > = (143.7 \pm 4.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$						

<sup>a</sup> La incertidumbre calculada es la incertidumbre expandida.



**Figura 6.20.** Gráfico de  $\ln v$  en función del inverso de la temperatura para el 4MFAac.



La Tabla 6.33 muestra un resumen de los resultados de la entalpía de sublimación a la temperatura experimental y a la temperatura de 298.15 K de cuatro series experimentales.

**Tabla 6.33. Entalpías de sublimación, a la temperatura promedio y a  $T=298.15$  K.**

Compound	$T_m$ /K	$\Delta_{\text{sub}}H_m(T_m)^a$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{sub}}H_m(T=298.15\text{ K})^b$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
3NFAac	474.5	126.9 ± 2.9	135.9 ± 2.9
4NFAac	422.0	114.1 ± 2.8	117.3 ± 2.8
4MFAac	413.0	143.7 ± 4.0	147.2 ± 4.0

<sup>a</sup>La incertidumbre asignada corresponde a la desviación estándar de la media. <sup>b</sup>La incertidumbre asignada corresponde a la incertidumbre expandida.

De los valores obtenidos en la tabla anterior, se observa que las entalpías de sublimación llevan la siguiente tendencia:

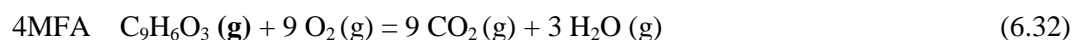
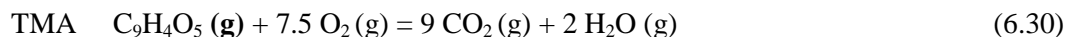
$$\Delta_{\text{sub}}H(\text{TMAac}) > \Delta_{\text{sub}}H(\text{4MFAac}) > \Delta_{\text{sub}}H(\text{3NFAac}) > \Delta_{\text{sub}}H(\text{4NFAac})$$

Comparando esta tendencia con la obtenida en las temperaturas y entalpías de fusión se puede observar, que en los dos casos, sublimación y fusión, las propiedades de cambio de fase son mayores para el TMAac, lo cual es de esperarse por la presencia de tres grupos carboxílicos, sin embargo para los tres compuestos restantes la tendencia cambia. Esto se puede deber a que en el proceso de fusión solo hay un debilitamiento de los enlaces intermoleculares y no una ruptura total, como sucede tanto en la vaporización como en la sublimación. Y para el caso específico de los compuestos estudiados la presencia de los grupos carboxilo que pueden formar enlaces de hidrógeno tanto inter como intramoleculares, cuya fuerza además se puede alterar por la presencia de sustituyentes tanto electrodonadores como aceptores, hace difícil la explicación de estas tendencias.

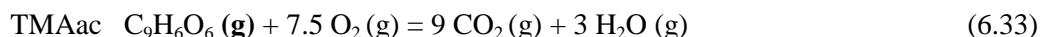
### 6.7 Análisis de los valores de entalpías de combustión en fase gaseosa.

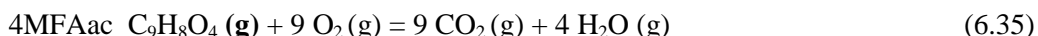
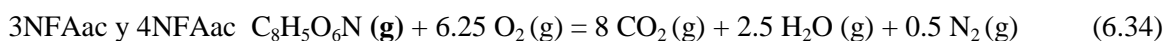
Como se mencionó en la sección 6.4.1, la tendencia observada en los valores de la entalpía de combustión se puede explicar a partir del análisis de la reacción de combustión en fase gaseosa y de valores promedio de entalpías de enlace.

Para los anhídridos



Para los diácidos





Los resultados de estimación de la entalpía de combustión en fase gaseosa a partir de las entalpías de enlace se obtuvieron a partir de la ecuación 6.36.

$$-\Delta_c H_m^\circ \text{(g)} = \Sigma(\text{entalpía de los enlaces formados}) - \Sigma(\text{entalpía de los enlaces rotos}) \quad (6.36)$$

Para aplicar la ecuación 6.36, los valores de entalpías de enlace utilizados a 298.15 K fueron:  $\Delta H^\circ [\text{C}=\text{O}] = 707 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ [\text{C}-\text{O}] = 343 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ [\text{C}-\text{C}] = 342 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ [\text{C}=\text{C}] = 613 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ [\text{O}-\text{H}] = 463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ [\text{C}-\text{H}] = 416 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ [\text{O}=\text{O}] = 498.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ [\text{C}-\text{N}] = 293 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ [\text{N}=\text{O}] = 607 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta H^\circ [\text{N}\equiv\text{N}] = 945.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>110</sup>

Los valores experimentales de las entalpías molares estándar de combustión en fase gaseosa se calcularon con la ecuación 6.37, donde  $\Delta_{\text{vap}}H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{(g)})$  es  $(43.990 \pm 0.067) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>45</sup>

$$\Delta_c H_m^\circ \text{(g)} = \Delta_c H_m^\circ \text{(cr)} - \Delta_{\text{sub}}H_m \text{(compuesto)} + \Delta_{\text{vap}}H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{(g)}) \quad (6.37)$$

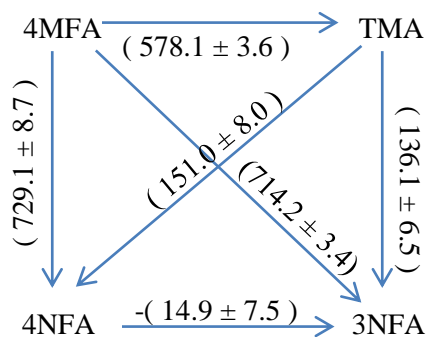
En la Tabla 6.34 se exponen las entalpías molares estándar de combustión estimadas (ecuación 6.36) y experimentales obtenidas de las reacciones de combustión en fase gaseosa (6.30 a 6.35) para los anhídridos y para los diácidos, en esta tabla se observa que la entalpía de combustión es más negativa conforme el número de enlaces formados y rotos es mayor.

**Tabla 6.34. Comparación entre la entalpía de combustión estimada y la entalpía estándar de combustión experimental.<sup>a</sup>**

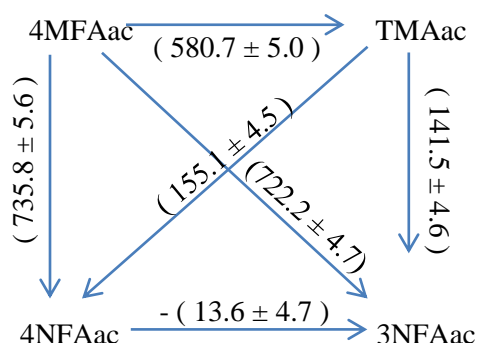
Anhídridos	$\Delta_c H_m^\circ \text{(g)}$ /kJ·mol <sup>-1</sup> (estimada)	$\Delta_c H_m^\circ \text{(g)}$ /kJ·mol <sup>-1</sup> (experimental)	Diácidos	$\Delta_c H_m^\circ \text{(g)}$ /kJ·mol <sup>-1</sup> (estimada)	$\Delta_c H_m^\circ \text{(g)}$ /kJ·mol <sup>-1</sup> (experimental)
4MFA	-2532.3	-3843.9 ± 6.1	4MFAac	-2532.3	-3817.8 ± 4.5
TMA	-2088.8	-3265.8 ± 5.0	TMAac	-2088.8	-3237.1 ± 3.1
3NFA	-1655.3	-3129.7 ± 4.1	4NFAac	-1655.3	-3082.0 ± 3.4
4NFA	-1655.3	-3114.8 ± 6.2	3NFAac	-1655.3	-3095.6 ± 3.3

<sup>a</sup>La incertidumbre es la incertidumbre expandida.

Por otro lado, si se comparan los incrementos entálpicos, entre los anhídridos y diácidos, basados en las entalpías de combustión en condiciones estándar y a  $T = 298.15 \text{ K}$ , se obtienen valores del mismo orden de magnitud, Figuras 6.21 y 6.22. Esto significa que la contribución energética de cada grupo funcional, en las entalpías de combustión de los derivados del anhídrido y del ácido ftálico, son prácticamente constantes.



**Figura 6.21.** Incrementos entálpicos de combustión en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre los anhídridos.



**Figura 6.22.** Incrementos entálpicos de combustión en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre los diácidos.

## 6.8 Entalpías de formación en fase gaseosa.

Como se abordó en la sección 4.1, la entalpía de formación en fase gaseosa a  $T = 298.15 \text{ K}$ , se obtiene con la combinación de la entalpía de formación en fase cristalina y la entalpía de sublimación (ecuación 4.1). Dichas entalpías para los compuestos estudiados se muestran en la Tabla 6.35.

**Tabla 6.35. Entalpías estándar molares de formación y de sublimación a  $T = 298.15 \text{ K}$  para los anhídridos y los diácidos estudiados.<sup>a</sup>**

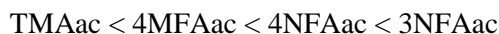
Compuesto	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sub}} H_m$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
3NFA	$-481.5 \pm 2.4$	$100.4 \pm 3.5$	$-381.1 \pm 4.2$
4NFA	$-499.6 \pm 2.2$	$103.6 \pm 5.9$	$-396.0 \pm 6.3$
4MFA	$-508.9 \pm 2.5$	$85.7 \pm 5.7$	$-423.2 \pm 3.8$
TMA	$-878.0 \pm 2.9$	$118.6 \pm 4.2$	$-759.4 \pm 5.1$
3NFAac	$-792.9 \pm 2.1$	$135.9 \pm 2.9$	$-657.0 \pm 3.6$
4NFAac	$-787.9 \pm 2.0$	$117.3 \pm 2.8$	$-670.6 \pm 3.4$
4MFAac	$-838.3 \pm 2.4$	$147.2 \pm 4.0$	$-691.0 \pm 4.7$
TMAac	$-1177.3 \pm 2.4$	$147.3 \pm 2.3$	$-1030.0 \pm 3.3$

<sup>a</sup>La incertidumbre asignada corresponde a la incertidumbre expandida, teniendo un nivel de confianza de aproximadamente 95 %.



Los valores obtenidos en el año de 1978 por Vilcu et al.,<sup>27</sup> para el anhídrido TMA son:  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}) = -(944.4 \pm 34.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{sub}} H_m = 133.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g}) = -811.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , estos valores difieren de los obtenidos en el presente trabajo de investigación en un 7.0 % para la entalpía de formación en fase cristalina, en un 10.8 % para la entalpía de sublimación y en un 6.4 % para la entalpía de formación en fase gaseosa. Sin embargo se puede observar que la incertidumbre para la entalpía de formación en fase cristalina, obtenida por Vilcu et al., es alta y que no la reportan para la entalpía de sublimación ni la de formación en fase gaseosa.

Como muestran los valores de la Tabla 6.35, la tendencia en la  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$  para los anhídridos y ácidos es la siguiente:



Para ambos grupos de compuestos la entalpía más negativa corresponde a aquellos con el sustituyente carboxílico, seguido por los que tienen al grupo metilo y por último a los isómeros con el sustituyente nitro. Arjunan et al.<sup>111</sup> realizaron un análisis de los orbitales de enlace naturales, NBO (por sus siglas en inglés) de la molécula de TMA y encontraron que las interacciones entre los orbitales del par libre del oxígeno y el orbital de antienlace  $\pi^*$  del carbonilo ( $n \rightarrow \pi^*$ ), ambos del grupo carboxilo, confieren una fuerte estabilización a la molécula, ya que contribuyen a la deslocalización electrónica. Esto también podría explicar el porqué el grupo de los diácidos tienen una entalpía más negativa que el de los anhídridos. Con respecto a los compuestos con el sustituyente metilo, éste es un grupo inductor electrodonador débil que contribuye también a la deslocalización electrónica, siendo su efecto menor que en el caso del grupo carboxílico. Para el caso de los isómeros con el sustituyente nitro, la carga formal positiva sobre el átomo de nitrógeno permite su carácter electroceptor, disminuyendo la estabilización de la molécula respecto a los grupos ácido carboxílico y metilo. Hernández-Pérez<sup>112</sup> realizó el análisis NBO, encontrando que el conformero 4NFA es más estable que su isómero 3NFA ya que presenta interacciones intramoleculares del tipo donador-aceptor, donde la densidad electrónica del oxígeno del grupo  $-\text{NO}_2$  se deslocaliza con el orbital de antienlace del hidrógeno del anillo aromático ( $n \rightarrow \sigma^*$ ). En cambio para el conformero 3NFA, el método NBO muestra una repulsión estérica entre la densidad electrónica del oxígeno del grupo nitro y la del oxígeno del grupo carbonilo.

Para una reacción de formación en fase gaseosa, el valor de la  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$  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. Dichas interacciones pueden causar efectos de estabilización o de desestabilización en la molécula que se ven reflejados en la energía total.<sup>5, 110</sup>

Por lo anterior, se estimaron las  $\Delta_f H_m^\circ$  (g), con la ecuación 6.38, utilizando las entalpías de enlace tabuladas.<sup>110</sup> Los resultados se muestran en la Tabla 6.36.

$$\Delta_f H_m^\circ (C_m H_n O_o N_p, g) = m\Delta_f H_m^\circ (C, g) + n\Delta_f H_m^\circ (H, g) + o\Delta_f H_m^\circ (O, g) + p\Delta_f H_m^\circ (N, g) - \Delta_{at} H^\circ (C_m H_n O_o N_p, g) \quad (6.38)$$

donde:

Para 3NFA y 4NFA

$$\Delta_{at} H^\circ (C_8 H_3 O_5 N, g) = 5\Delta H^\circ [C-C] + 3\Delta H^\circ [C=C] + 3\Delta H^\circ [C-H] + 2\Delta H^\circ [C-O] + 2\Delta H^\circ [C=O] + \Delta H^\circ [C-N] + 2\Delta H^\circ [N=O] \quad (6.39)$$

Para 4MFA

$$\Delta_{at} H^\circ (C_9 H_6 O_3, g) = 6\Delta H^\circ [C-C] + 3\Delta H^\circ [C=C] + 6\Delta H^\circ [C-H] + 2\Delta H^\circ [C-O] + 2\Delta H^\circ [C=O] \quad (6.40)$$

Para TMA

$$\Delta_{at} H^\circ (C_9 H_4 O_5, g) = \Delta H^\circ [O-H] + 6\Delta H^\circ [C-C] + 3\Delta H^\circ [C=C] + 3\Delta H^\circ [C-H] + 3\Delta H^\circ [C-O] + 3\Delta H^\circ [C=O] \quad (6.41)$$

Para 3NFAac y 4NFAac

$$\Delta_{at} H^\circ (C_8 H_5 O_6 N, g) = 2\Delta H^\circ [O-H] + 5\Delta H^\circ [C-C] + 3\Delta H^\circ [C=C] + 3\Delta H^\circ [C-H] + 2\Delta H^\circ [C-O] + 2\Delta H^\circ [C=O] + \Delta H^\circ [C-N] + 2\Delta H^\circ [N=O] \quad (6.42)$$

Para 4MFAac

$$\Delta_{at} H^\circ (C_9 H_8 O_4, g) = 2\Delta H^\circ [O-H] + 6\Delta H^\circ [C-C] + 3\Delta H^\circ [C=C] + 6\Delta H^\circ [C-H] + 2\Delta H^\circ [C-O] + 2\Delta H^\circ [C=O] \quad (6.43)$$

Para TMAac

$$\Delta_{at} H^\circ (C_9 H_6 O_6, g) = 3\Delta H^\circ [O-H] + 6\Delta H^\circ [C-C] + 3\Delta H^\circ [C=C] + 3\Delta H^\circ [C-H] + 3\Delta H^\circ [C-O] + 3\Delta H^\circ [C=O] \quad (6.44)$$



**Tabla 6.36. Comparación entre las entalpías estándar molares de formación en fase gaseosa experimentales y estimadas por entalpías de enlace, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .**

Compuesto	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ (estimada)	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})^a$ (experimental)	$\Delta\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ (experimental - estimada)
3NFA	-297.7	$-381.1 \pm 4.2$	-83.4
4NFA	-297.7	$-396.0 \pm 6.3$	-98.3
4MFA	18.9	$-423.2 \pm 3.8$	-442.1
TMA	-183.7	$-759.4 \pm 5.1$	-575.7
3NFAac	-538.5	$-657.0 \pm 3.6$	-118.5
4NFAac	-538.5	$-670.6 \pm 3.4$	-132.1
4MFAac	-221.9	$-691.0 \pm 4.7$	-469.1
TMAac	-424.5	$-1030.0 \pm 3.3$	-605.5

Como puede apreciarse en la Tabla 6.36, la entalpía de formación estimada no tiene la misma tendencia que el valor experimental de la entalpía de formación en fase gaseosa, esto se debe a que para su cálculo, solo se tomaron en cuenta las entalpías promedio del enlace químico. Sin embargo, se puede observar que la diferencia entre tales valores si tiene la misma tendencia que las entalpías experimentales y que además esta diferencia es negativa. Esto podría significar que todas las interacciones no incluidas en la energía de enlace, tienen un efecto estabilizador en la molécula. Además, el valor es más negativo para los compuestos con el grupo carboxílico, seguidos por aquellos con el grupo metilo y después por los isómeros con el grupo nitro, primero por aquel con el sustituyente en la posición 4 y por último con el de la posición 3. Esto está de acuerdo por lo obtenido en los estudios de NBO realizados por Arjunan et al.<sup>111</sup> y Hernández-Pérez.<sup>112</sup>

Por otro lado, las entalpías de formación en fase gaseosa, también se calcularon por las teorías Gn mediante reacciones de atomización e isodésmicas (mostradas en la sección 5.6). Las  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$  calculadas mediante reacciones de atomización por G2 para todos los compuestos caen dentro del intervalo de confianza del 95%, esto es dentro de  $\pm 16.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Para G3 y G4, los valores obtenidos para todos los compuestos, excepto el anhídrido 3NFA, esto es, dentro de  $\pm 9.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\pm 8.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente.

La Tabla 6.37 muestra una comparación entre los valores obtenidos por teorías Gn y los valores experimentales. Se puede observar que estos valores, son muy cercanos a los experimentales. Las entalpías calculadas con reacciones isodésmicas presentan mayor dispersión respecto a los valores experimentales, debido a la dependencia existente con las entalpías de formación experimentales en fase gaseosa de los compuestos utilizados como referencia (Tabla 5.2, sección 5.6). Sin embargo, también se acercan significativamente, siendo la reacción iii con la teoría G3 la más cercana para los anhídridos y para el diácido 4NFAac, y la reacción iii con la teoría G4 para los demás diácidos.

**Tabla 6.37. Comparación entre las entalpías de formación en fase gaseosa experimentales con las calculadas por la teoría Gn para los compuestos estudiados.**

$\Delta_f H^\circ_m(\text{g}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$								
	G2	G3	G4		G2	G3	G4	
Comp.	Atom.	Atom.	Atom.	Reacción isodésmica	Reacción isodésmica	Reacción isodésmica	Exp <sup>a</sup>	
3NFA	-370.7 (-10.4)	-370.5 (-10.6)	-366.1 (-15.0)	i	-366.7 (-14.4)	-368.4 (-12.7)	-362.6 (-18.5)	-381.1 ± 4.2
				ii	-356.8 (-24.3)	-357.4 (-23.7)	-354.5 (-26.6)	
				iii	-369.2 (-11.9)	-371.4 (-9.7)	-365.0 (-16.1)	
				iv	-360.9 (-20.2)	-366.6 (-14.5)	-357.3 (-23.8)	
4NFA	-393.1 (-2.9)	-392.5 (-3.5)	-388.8 (-7.2)	i	-389.1 (-6.9)	-390.4 (-5.6)	-385.2 (-10.8)	-396.0 ± 6.3
				ii	-379.2 (-16.8)	-379.4 (-16.6)	-377.1 (-18.9)	
				iii	-391.5 (-4.5)	-393.4 (-2.6)	-387.7 (-8.3)	
				iv	-383.3 (-12.7)	-388.6 (-7.4)	-380.0 (-1.6)	
4MFA	-413.5 (-9.7)	-422.8 (-0.4)	-416.8 (-6.4)	i	-419.5 (-3.7)	-420.5 (-2.7)	-418.1 (-5.1)	-423.2 ± 3.8
				ii	-409.6 (-13.6)	-409.5 (-13.7)	-410.0 (-13.2)	
				iii	-421.9 (-1.3)	-423.4 (0.2)	-420.6 (-2.6)	
				iv	-394.0 (-29.2)	-416.0 (-7.2)	-416.4 (-6.8)	
TMA	-756.1 (-3.3)	-760.5 (1.1)	-751.7 (-7.7)	i	-757.1 (-2.3)	-759.2 (-0.2)	-752.1 (-7.3)	-759.4 ± 5.1
				ii	-747.2 (-12.2)	-748.2 (-11.2)	-743.6 (-15.8)	
				iii	-759.6 (0.2)	-762.2 (2.8)	-754.6 (-4.8)	
				iv	754.3 (-5.1)	-759.9 (0.5)	-749.6 (-9.8)	
3NFAac	-666.2 (9.2)	-660.4 (3.4)	-655.8 (-1.2)	i	-670.7 (13.7)	-671.8 (14.8)	-665.2 (8.2)	-657.0 ± 3.6
				ii	-666.7 (9.7)	-667.4 (10.4)	-660.7 (3.7)	
				iii	-659.8 (2.8)	-661.2 (4.2)	-654.5 (-2.5)	
4NFAac	-677.0 (6.4)	-671.0 (0.4)	-667.1 (-3.5)	i	-681.5 (10.9)	-682.4 (11.8)	-676.9 (6.3)	-670.6 ± 3.4
				ii	-677.5 (6.9)	-677.9 (7.3)	-672.4 (1.8)	
				iii	-670.6 (0.0)	-671.7 (1.1)	-666.2 (-4.4)	
4MFAac	-689.6 (-1.4)	-693.1 (2.1)	-687.2 (-3.8)	i	-704.1 (13.1)	-704.2 (13.2)	-701.9 (10.9)	-691.0 ± 4.7
				ii	-700.1 (9.1)	-699.8 (8.8)	-697.5 (6.5)	
				iii	-695.6 (4.6)	-695.3 (4.3)	-692.9 (1.9)	
TMAac	-1036.0 (6.0)	-1034.6 (4.6)	-1025.9 (-4.1)	i	-1045.5 (15.5)	-1046.8 (16.8)	-1041.7 (11.7)	-1030.0 ± 3.3
				ii	-1041.5 (11.5)	-1042.4 (12.4)	-1037.3 (7.3)	
				iii	-1037.7 (7.7)	-1038.7 (8.7)	-1033.7 (3.7)	

<sup>a</sup>Los valores entre paréntesis son la diferencia entre el valor calculado y el experimental.

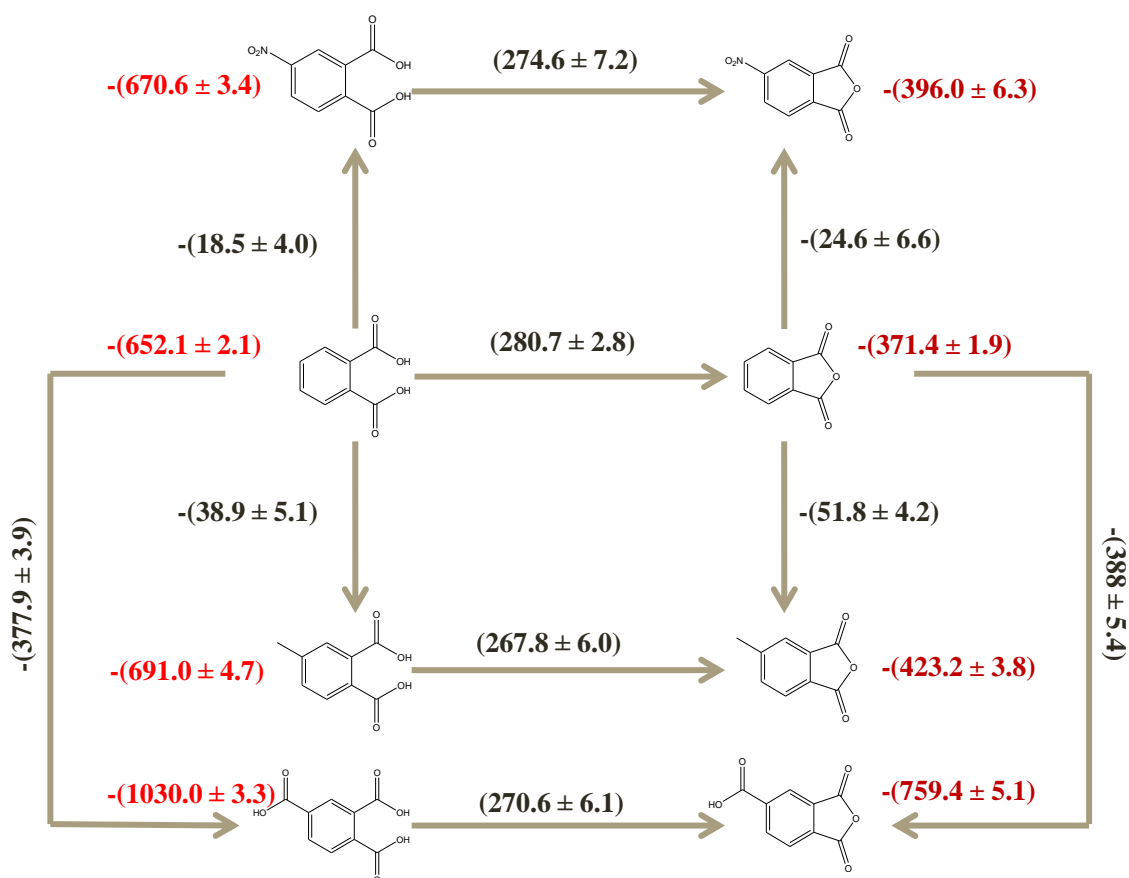
## 6.9 Comparación de las $\Delta_f H^\circ_m(\text{g})$ experimentales.

Con los valores obtenidos experimentalmente de cada uno de los compuestos, se calcularon los incrementos entálpicos dependiendo de la posición del grupo funcional sobre la estructura química base, esto es, el anhídrido ftálico (FA con  $\Delta_f H^\circ_m = -371.4 \pm 1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>113</sup> y el ácido ftálico (FAac con  $\Delta_f H^\circ_m = -652.1 \pm 2.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>114</sup> Para ello se trazaron rutas teóricas, que para su interpretación se dividieron en verticales y horizontales.

### Rutas teóricas verticales.

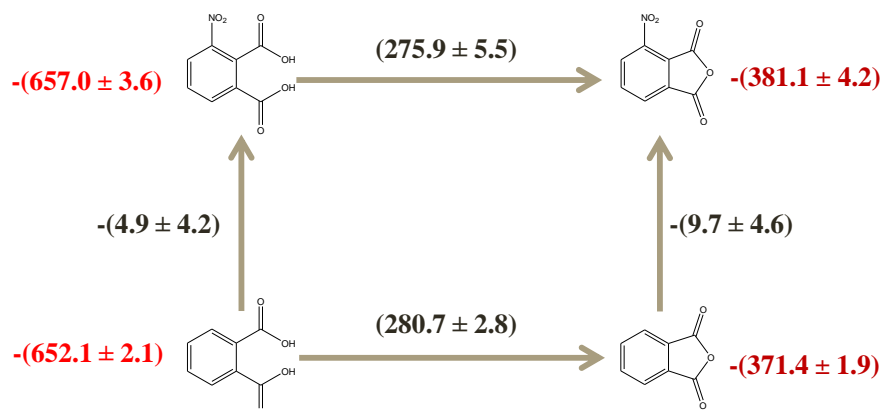
En la Figura 6.23 se presentan los incrementos entálpicos  $\Delta\Delta_f H^\circ_m$ , al sustituir un protón del grupo bencénico, del FA y FAac, respectivamente, por un grupo funcional en la posición 4. Se observa que al ser sustituido el hidrógeno por un grupo nitro, metilo o ácido hay una disminución de la entalpía de formación, es decir es más negativa, y por lo tanto, presentará la mayor cantidad de energía liberada en su reacción de formación.

Las entalpía de formación del ácido ftálico y el anhídrido ftálico se hacen más negativas respectivamente, en  $(18.5 \pm 4.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $(24.6 \pm 6.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  con el sustituyente  $-\text{NO}_2$ ; en  $(38.9 \pm 5.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $(51.8 \pm 4.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  con el grupo  $-\text{CH}_3$ , y de  $(377.9 \pm 3.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $(388.0 \pm 5.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  con el grupo  $-\text{COOH}$ . Claramente se observa que el grupo  $-\text{NO}_2$  es el que menos contribuye a la  $\Delta_f H_m^\circ$  (g) por poseer una carga formal positiva sobre el átomo de N, en cambio, el grupo  $-\text{CH}_3$  por su efecto inductivo y el grupo  $-\text{COOH}$  por la deslocalización electrónica con los anillos fusionados dan como resultado que la  $\Delta_f H_m^\circ$  (g) sea más negativa.



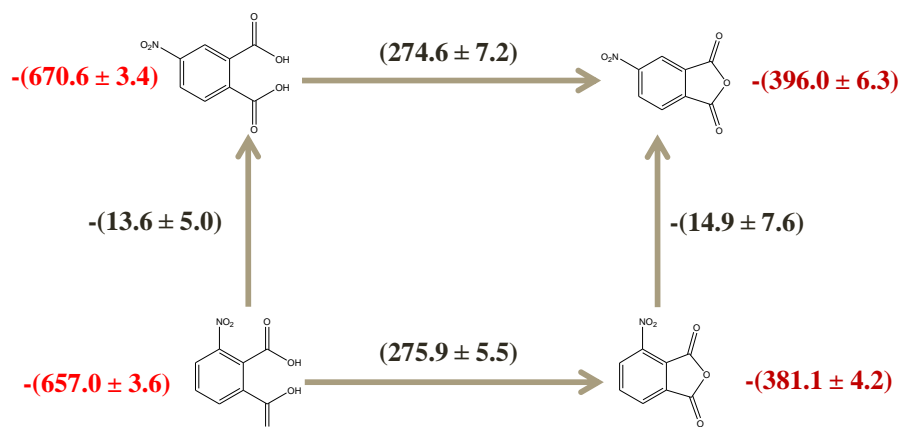
**Figura 6.23.** Incrementos entálpicos, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para los anhídridos y diácidos en la posición 4.

De la Figura 6.24 se observa que, al ser sustituido el protón del grupo bencénico por un grupo nitró en la posición 3 sobre las estructuras químicas base, FA y FAac, presentan una diferencia entálpica de  $(4.9 \pm 4.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $(9.7 \pm 4.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente.



**Figura 6.24.** Incrementos entálpicos en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para los anhídridos y diácidos en la posición 3.

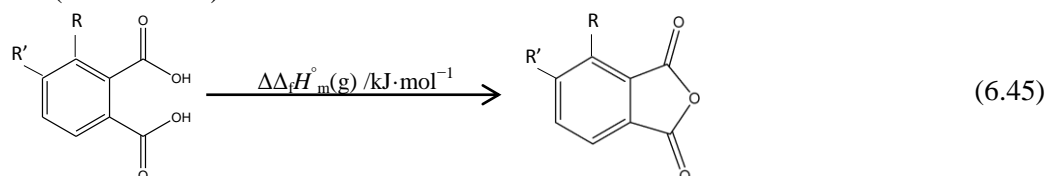
Si comparamos las entalpías de formación entre los isómeros (bajo el criterio de estabilidad en condiciones de presión y entropía constantes), podemos concluir que el isómero más estable es el que tiene el grupo funcional  $-\text{NO}_2$  en la posición 4 por la lejanía que tiene respecto al grupo carbonilo. Presenta una entalpía de isomerización de  $-(13.6 \pm 5.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre los diácidos y de  $-(14.9 \pm 7.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  entre los anhídridos, Figura 6.25.



**Figura 6.25.** Entalpía de isomerización, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para los anhídridos y los diácidos.

#### Rutas teóricas horizontales.

A partir de las diferencia de las entalpías de formación en fase gaseosa entre los anhídridos y los ácidos, mostrada en las rutas horizontales y en la Tabla 6.38, se puede obtener un promedio del incremento entálpico generado por la contribución del grupo anhídrido a partir del grupo diácido. Este valor promedio es de  $(273.9 \pm 12.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Tabla 6.38. Valores de los incrementos entálpicos de formación en fase gaseosa.**

Compuesto	$\Delta\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
FAac – FA	280.7 ± 2.8
3NFAac - 3NFA	275.9 ± 5.5
4NFAac – 4NFA	274.6 ± 7.2
4MFAac – 4MFA	267.8 ± 6.0
TMAac – TMA	270.6 ± 6.1
<b>Promedio</b>	<b>273.9 ± 12.8</b>

### 6.10 Energía de Gibbs de formación en fase gaseosa.

Como la entalpía de formación sólo puede utilizarse como criterio de estabilidad en condiciones de presión y entropía constantes, como en el caso de isómeros, para todos los compuestos se calcularon las energías de Gibbs de formación. Para ello primero se estimaron los valores de entropía absoluta para los ocho compuestos a partir de las frecuencias vibracionales de sus geometrías optimizadas, dichos cálculos se realizan a través de las teorías Gn empleando la ecuación 6.46 deducida de termodinámica estadística.

$$S_m^\circ(\text{g}, T) = R \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{Ve^{5/2}}{N} \right) \right] + R \ln \left[ \left( \frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} \left( \frac{\pi^{1/2} e^{3/2}}{\sigma} \right) \right] \\ + \sum_{j=1}^{3n-6} \left[ \left( \frac{hv_j/T}{e^{hv_j/T} - 1} \right) - \ln \left( 1 - e^{-hv_j/T} \right) \right] + \ln \omega_{el} \quad (6.46)$$

donde  $R$  es la constante de los gases,  $m$  es la masa molar de la molécula,  $k$  es la constante de Boltzman,  $h$  es la constante de Planck,  $V$  es el volumen del gas en condiciones estándar y comportamiento ideal,  $N$  es la constante de Avogadro,  $\sigma$  es el número de simetría,  $\Theta_A \Theta_B \Theta_C$  son las temperaturas rotacionales,  $\nu_j$  es la frecuencia de vibración del enésimo modo normal y  $\omega_{el}$  es la degeneración electrónica.

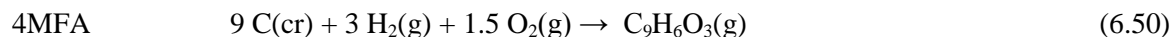
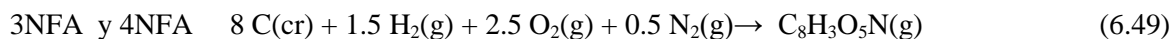
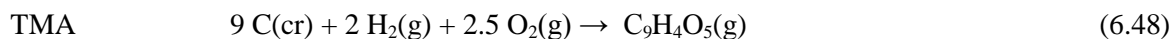
A partir de la entropía absoluta es posible calcular el cambio de entropía asociado a la reacción de formación en fase gaseosa, ecuación 6.47.

$$\Delta_f S_m^\circ(\text{g}) = \sum S_m^\circ(\text{g}) (\text{Productos}) - \sum S_m^\circ(\text{g}) (\text{Reactantes}) \quad (6.47)$$

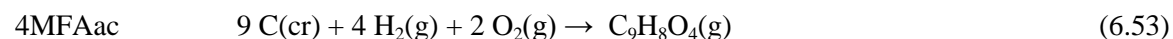
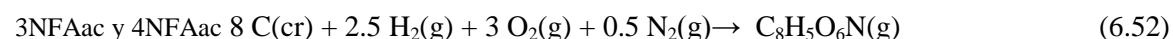
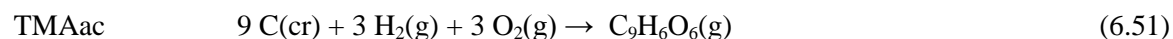
Para realizar el cálculo sobre cada reacción de formación en fase gaseosa (ecuaciones 6.48 a 6.53) se utilizaron las entropías absolutas de  $(5.74 \pm 0.10)$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> para el C(s), de  $(130.571 \pm 0.003)$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> para el H<sub>2</sub>(g), de  $(205.043 \pm 0.005)$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> para el O<sub>2</sub>(g) y de  $(191.500 \pm 0.004)$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> para el N<sub>2</sub>(g).<sup>115</sup>



Para los anhídridos



Para los diácidos



Los resultados de energía de Gibbs de formación en fase gaseosa resumidos en la Tabla 6.39, se derivaron de la ecuación 6.54.

$$\Delta_f G_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ - T \cdot \Delta_f S_m^\circ \quad (6.54)$$

**Tabla 6.39. Entropías absolutas, entalpías de formación, entropías de formación y energías de Gibbs de formación para los ocho compuestos en estudio a  $T = 298.15 \text{ K}$  ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ).**

Compuesto	$S^\circ(\text{g})^a$ /J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f S^\circ(\text{g})$ /J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G_m^\circ(\text{g})$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
TMA	417.0	-759.4 ± 5.1	-408.4 ± 0.9	-637.6 ± 5.2
4MFA	397.8	-423.2 ± 3.8	-353.1 ± 0.9	-317.9 ± 3.9
FA	355.7	-371.4 ± 1.9	-258.9 ± 0.8	-294.2 ± 2.1
4NFA	414.2	-396.0 ± 6.3	-435.9 ± 0.8	-266.0 ± 6.4
3NFA	411.8	-381.1 ± 4.2	-438.3 ± 0.8	-250.4 ± 4.3
TMAac	468.5	-1030.0 ± 3.3	-590.0 ± 0.9	-854.1 ± 3.4
4MFAac	450.9	-691.0 ± 4.7	-533.1 ± 0.9	-532.1 ± 4.8
FAac	406.7	-652.1 ± 2.1	-441.0 ± 0.8	-520.6 ± 2.2
4NFAac	465.3	-670.6 ± 3.4	-617.9 ± 0.8	-486.4 ± 3.5
3NFAac	458.2	-657.0 ± 3.6	-625.0 ± 0.8	-470.7 ± 3.7

<sup>a</sup>Valores calculados por la teoría G3.

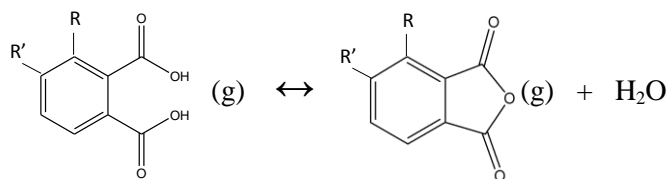
Como se puede apreciar en los resultados de la Tabla 6.39, aún y cuando los sustituyentes nitro, metilo y ácido contribuyen para una entalpía de formación más negativa a las estructuras químicas base FA y FAac, la energía de Gibbs, relacionada con la estabilidad relativa de la molécula, muestra que:

- Para los anhídridos el grupo nitro en posición 3 desestabiliza al FA en  $43.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , el grupo nitro en posición 4 desestabiliza al FA en  $28.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , el grupo metilo estabiliza al FA en  $23.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y el grupo ácido estabiliza al FA en  $343.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Para los diácidos: el grupo nitro en posición 3 desestabiliza al FAac en  $49.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , el grupo nitro en posición 4 desestabiliza al FAac en  $34.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , el grupo metilo estabiliza al FAac en  $11.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y el grupo ácido estabiliza al FA en  $333.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

En ambos puntos se aprecia que el efecto electroatractor del grupo  $-\text{NO}_2$  vuela a la molécula más inestable respecto al anhídrido ftálico, y que la ubicación de este grupo en posición 3 presenta un impedimento estérico para con el carbonilo. Mientras que el efecto inductivo del  $-\text{CH}_3$  y el efecto de deslocalización del  $-\text{COOH}$  estabilizan a la estructura química base.

### 6.11 Equilibrio en la reacción de deshidratación de los derivados del ácido ftálico en fase gaseosa.

Los derivados del anhídrido y del ácido ftálico, son compuestos que experimentalmente se pueden interconvertir uno en otro. Inclusive la producción de algunos anhídridos se puede realizar a partir de sus diácidos correspondientes.<sup>116</sup> Como se muestra en la reacción de la Figura 6.26, al perder agua el diácido se transforma en el anhídrido.



**Figura 6.26.** Reacción de deshidratación de diácidos.

El estudio del equilibrio químico de esta reacción en fase gaseosa, se puede efectuar con las propiedades termodinámicas obtenidas, utilizando las ecuaciones fundamentales de la termodinámica del equilibrio. Las propiedades termoquímicas que se requieren son:  $C_{p,m}$ ,  $\Delta_f H_m^\circ$  y de  $\Delta_f G_m^\circ$  de los tres reactantes en fase gaseosa.

El cálculo para la entalpía de reacción a la temperatura de 298.15 K, se realizó con base en la ley de Hess (ecuación 6.55).

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum v_i \Delta_f H_{m,i}^\circ \quad (6.55)$$



donde  $v_i$  son los coeficientes estequiométricos para cada reactante, positivos para los productos y negativos para los reactivos. Las  $\Delta_r H_m^\circ$  y de  $\Delta_r G_m^\circ$  a 298.15 K de los compuestos en fase gaseosa se muestran de la Tabla 6.40 a la 6.43; el valor correspondiente al agua en fase gaseosa se tomó de la literatura.<sup>85</sup>

La entalpía de reacción a diferentes temperaturas se obtuvo aplicando la ecuación 6.56,

$$\frac{\Delta_r H_m^\circ(\text{g})}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2} T^2 + \frac{\Delta C}{3} T^3 + \frac{\Delta D}{4} T^4 \quad (6.56)$$

donde J es una constante de integración, A, B, C y D son las constantes correspondientes a cada término de la ecuación de dependencia de la  $C_p^\circ$  con la temperatura, para cada compuesto. Los valores de las constantes A, B, C y D para los compuestos, se obtuvieron de las ecuaciones de las capacidades caloríficas, en función de la temperatura para los diácidos y los anhídridos, las cuales se muestran en las ecuaciones 5.14 a 5.21, y la del  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  se tomó de la bibliografía.<sup>85</sup> La  $\Delta A$  se calculó por la ecuación:  $\Delta A = \sum v_i A_i$ , y de forma similar  $\Delta B$ ,  $\Delta C$  y  $\Delta D$ . La constante J se determinó con la misma ecuación a la temperatura de 298.15 K.

Para el cálculo de la energía de Gibbs de la reacción a diferentes temperaturas se aplicó la ecuación 6.57, donde I es otra constante de integración.

$$\Delta_r G_m^\circ = J - RT \left( (\Delta A) \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{12} T^3 + I \right) \quad (6.57)$$

De la relación entre la  $\Delta_r G_m^\circ$  con la constante de equilibrio,  $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_p^\circ$  y de la ecuación 6.58, se obtiene:

$$\ln K_p^\circ = \frac{J}{RT} + (\Delta A) \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{12} T^3 + I \quad (6.58)$$

la cual es la expresión que se aplicó para determinar la constante de equilibrio de la reacción a diferentes temperaturas. La constante de integración I, se obtuvo aplicando la misma ecuación 6.58 a la temperatura de 298.15 K.

Por otro lado, la constante de equilibrio para una reacción en fase gaseosa se define por la ecuación 6.59.

$$K_p^\circ = \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^v \prod (y_i)^{v_i} \quad (6.59)$$



donde  $p$  es la presión del sistema reaccionante,  $p^\circ$  la presión estándar y  $y_i$  la fracción molar en fase gaseosa. Si  $p = p^\circ$ , la expresión queda como:

$$K_p^\circ = \prod (y_i)^{\nu_i} \quad (6.60)$$

Las fracciones mol de las especies se relacionan con la coordenada de reacción,  $\xi$ , (o grado de avance de reacción) a través de la ecuación 6.61.

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + n_i \xi}{n_0 + \nu \xi} \quad (6.61)$$

donde  $n_{i0}$  es el número de moles iniciales de la especie “i”,  $n_0$  es el número de moles totales y  $\nu$  es la suma de los coeficientes estequiométricos.

Aplicando la ecuación 6.61 a cada especie de la reacción, esto es, para el diácido (tomando como base de cálculo 1 mol de diácido inicial), el anhídrido y el agua, posteriormente sustituyendo las expresiones obtenidas en la ecuación 6.60 y desarrollando algebraicamente la ecuación obtenida, se llega a la ecuación 6.62, la cual permite obtener el grado de extensión de la reacción en el equilibrio,  $\xi_e$ .

$$\xi_e = \sqrt{\frac{K_p^\circ}{1 + K_p^\circ}} \quad (6.62)$$

Los resultados obtenidos de la aplicación de las ecuaciones descritas, a cada reacción de deshidratación del ácido correspondiente, se presentan en las Tablas 6.40 a 6.43. También, para cada reacción, se presenta un gráfico de  $\xi_e$  en función de la temperatura, con el objeto de visualizar más fácilmente la evolución de la coordenada de reacción con la temperatura. En las tablas respectivas se destaca el valor de temperatura a la cual la constante de equilibrio es cercana a la unidad. Este valor representa el punto en el cual la direccionalidad de la reacción se invierte, es decir en este caso, arriba de tal temperatura, el equilibrio está desplazado hacia los productos.



Reacción de deshidratación del TMAac.

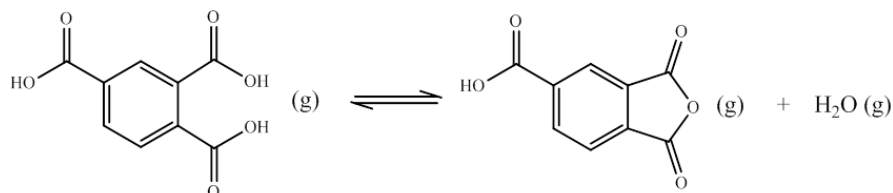


Tabla 6.40. Constante de equilibrio y conversión en función de la temperatura para la reacción: TMAac (g)  $\leftrightarrow$  TMA (g) + H<sub>2</sub>O (g)

$T/K$	$K_p^\circ$	$\xi_e$ /mol	$\Delta_r G_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_r H_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$T/K$	$K_p^\circ$	$\xi_e$ /mol	$\Delta_r G_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_r H_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
110	0.000	0.0007	13.258	27436.2	240	7.949	0.9425	-4.136	28603.7
120	0.000	0.0025	11.963	27569.4	250	14.126	0.9664	-5.504	28647.8
130	0.000	0.0072	10.657	27694.8	260	24.039	0.9798	-6.873	28686.2
140	0.000	0.0181	9.342	27812.5	270	39.360	0.9875	-8.245	28718.9
150	0.002	0.0401	8.018	27922.6	280	62.257	0.9921	-9.617	28746.2
160	0.007	0.0807	6.687	28025.5	290	95.463	0.9948	-10.991	28768.0
170	0.023	0.1490	5.350	28121.1	298.15	130.329	0.9962	-12.072	28782.0
180	0.069	0.2536	4.007	28209.7	310	206.901	0.9976	-13.743	28796.2
190	0.186	0.3958	2.659	28291.5	320	293.905	0.9983	-15.120	28802.8
200	0.456	0.5595	1.307	28366.7	330	408.819	0.9988	-16.498	28804.4
209.7	1.005	0.7080	-0.009	28433.3	340	557.858	0.9991	-17.877	28801.3
210	1.029	0.7121	-0.050	28435.3	350	747.969	0.9993	-19.256	28793.6
220	2.160	0.8268	-1.409	28497.6	360	986.813	0.9995	-20.635	28781.3
230	4.260	0.8999	-2.771	28553.7	370	1282.731	0.9996	-22.015	28764.5

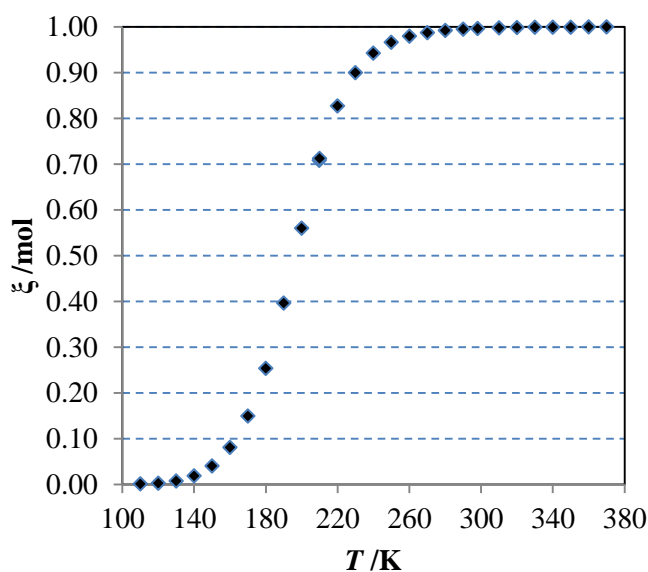


Figura 6.27. Grado de avance para la reacción de deshidratación del TMAac.



Reacción de deshidratación del 3NFAac.

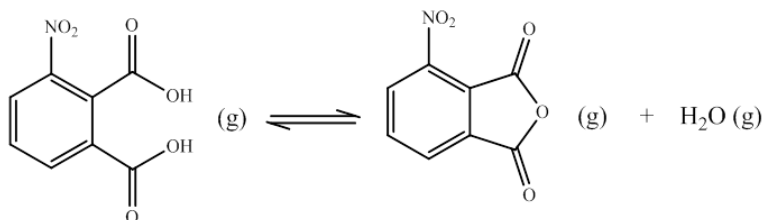


Tabla 6.41. Constante de equilibrio y conversión en función de la temperatura para la reacción: 3NFAac (g)  $\leftrightarrow$  3NFA (g) + H<sub>2</sub>O (g)

$T/K$	$K_p^\circ$	$\xi_e$ /mol	$\Delta_r G_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_r H_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$T/K$	$K_p^\circ$	$\xi_e$ /mol	$\Delta_r G_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_r H_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
110	0.000	0.0001	18.000	32675.8	240	1.030	0.7124	-0.060	33927.2
120	0.000	0.0002	16.659	32825.5	250	2.040	0.8192	-1.482	33969.1
130	0.000	0.0008	15.305	32965.2	260	3.836	0.8906	-2.906	34004.4
140	0.000	0.0025	13.941	33095.3	270	6.889	0.9345	-4.332	34033.3
150	0.000	0.0065	12.568	33216.0	280	11.876	0.9604	-5.760	34056.0
160	0.000	0.0149	11.186	33327.7	290	19.732	0.9756	-7.190	34072.7
170	0.001	0.0312	9.798	33430.6	298.15	28.137	0.9827	-8.272	34082.0
180	0.004	0.0602	8.403	33525.0	310	49.463	0.9900	-10.055	34088.8
190	0.012	0.1083	7.003	33611.2	320	75.069	0.9934	-11.489	34088.5
200	0.035	0.1826	5.598	33689.4	330	111.135	0.9955	-12.925	34082.9
210	0.091	0.2885	4.189	33759.8	340	160.842	0.9969	-14.361	34072.2
220	0.219	0.4241	2.776	33822.8	350	228.001	0.9978	-15.799	34056.3
230	0.491	0.5739	1.359	33878.5	360	317.108	0.9984	-17.238	34035.6
239.6	1.002	0.7074	-0.003	33925.4	370	433.391	0.9988	-18.677	34010.1

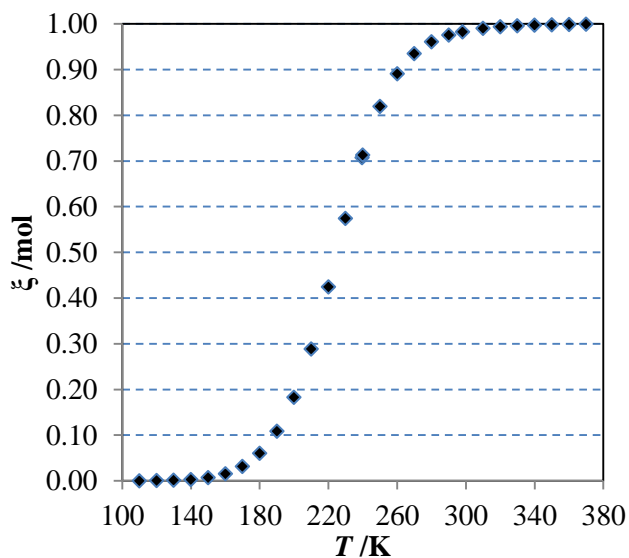


Figura 6.28. Grado de avance para la reacción de deshidratación del 3NFAac.



Reacción de deshidratación del 4NFAac.

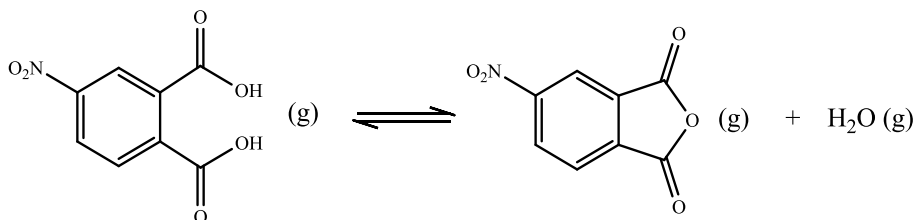


Tabla 6.42. Constante de equilibrio y conversión en función de la temperatura para la reacción: 4NFAac (g)  $\leftrightarrow$  4NFA (g) + H<sub>2</sub>O (g)

$T/K$	$K_p^\circ$	$\xi_e$ /mol	$\Delta_r G_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_r H_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$T/K$	$K_p^\circ$	$\xi_e$ /mol	$\Delta_r G_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_r H_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
110	0.000	0.0001	17.202	31388.9	240	1.112	0.7257	-0.212	32590.8
120	0.000	0.0003	15.906	31524.2	250	2.140	0.8256	-1.582	32637.5
130	0.000	0.0012	14.599	31651.9	260	3.920	0.8926	-2.953	32678.3
140	0.000	0.0033	13.282	31772.0	270	6.870	0.9343	-4.326	32713.3
150	0.000	0.0083	11.957	31884.7	280	11.574	0.9594	-5.701	32742.7
160	0.000	0.0184	10.625	31990.2	290	18.820	0.9744	-7.076	32766.6
170	0.001	0.0374	9.286	32088.6	298.15	27.024	0.9820	-8.172	32782.0
180	0.005	0.0702	7.942	32180.1	310	45.347	0.9892	-9.831	32798.1
190	0.015	0.1232	6.592	32264.8	320	67.576	0.9927	-11.209	32806.1
200	0.043	0.2027	5.238	32342.8	330	98.319	0.9950	-12.588	32808.9
210	0.108	0.3127	3.880	32414.3	340	139.948	0.9964	-13.968	32806.8
220	0.252	0.4489	2.519	32479.3	350	195.247	0.9974	-15.348	32799.8
230	0.547	0.5945	1.155	32538.2	360	267.424	0.9981	-16.728	32788.0
238.5	1.004	0.7078	-0.007	32583.3	370	360.122	0.9986	-18.108	32771.6

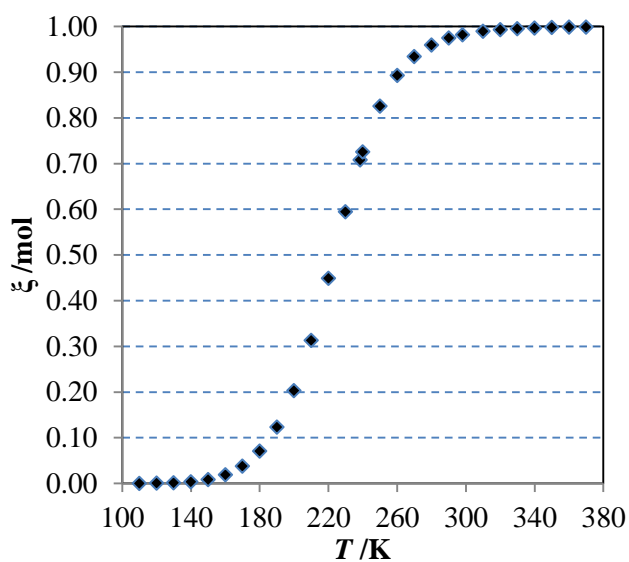


Figura 6.29. Grado de avance para la reacción de deshidratación del 4NFAac.



Reacción de deshidratación del 4MFAac.

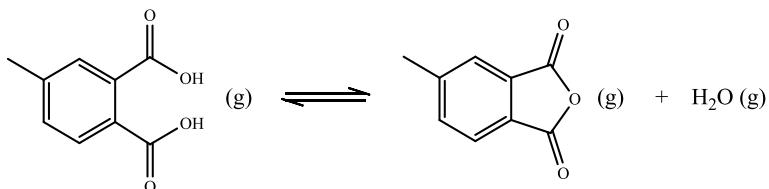


Tabla 6.43. Constante de equilibrio y conversión en función de la temperatura para la reacción: 4MFAac (g)  $\leftrightarrow$  4MFA (g) + H<sub>2</sub>O (g)

$T/\text{K}$	$K_p^\circ$	$\xi_e$ /mol	$\Delta_r G_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_r H_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$T/\text{K}$	$K_p^\circ$	$\xi_e$ /mol	$\Delta_r G_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_r H_m^\circ$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
110	0.000	0.0042	10.005	23097.0	250	45.109	0.9891	-7.917	25462.5
120	0.000	0.0121	8.805	23314.2	260	72.422	0.9932	-9.257	25581.4
130	0.001	0.0299	7.587	23523.4	270	112.511	0.9956	-10.602	25694.4
140	0.004	0.0651	6.353	23724.6	280	169.705	0.9971	-11.952	25801.6
150	0.017	0.1281	5.105	23918.0	290	249.253	0.9980	-13.305	25903.3
160	0.056	0.2295	3.844	24103.9	298.15	329.614	0.9985	-14.372	25982.0
170	0.162	0.3735	2.572	24282.3	310	501.367	0.9990	-16.024	26090.1
180	0.423	0.5451	1.289	24453.5	320	689.514	0.9993	-17.389	26175.6
190	1.002	0.7075	-0.004	24617.7	330	931.216	0.9995	-18.757	26255.9
200	2.192	0.8287	-1.305	24774.9	340	1236.926	0.9996	-20.128	26331.2
210	4.469	0.9040	-2.614	24925.3	350	1618.137	0.9997	-21.501	26401.5
220	8.574	0.9463	-3.930	25069.2	360	2087.340	0.9998	-22.878	26467.1
230	15.598	0.9694	-5.253	25206.5	370	2657.980	0.9998	-24.257	26527.9
240	27.080	0.9820	-6.582	25337.6					

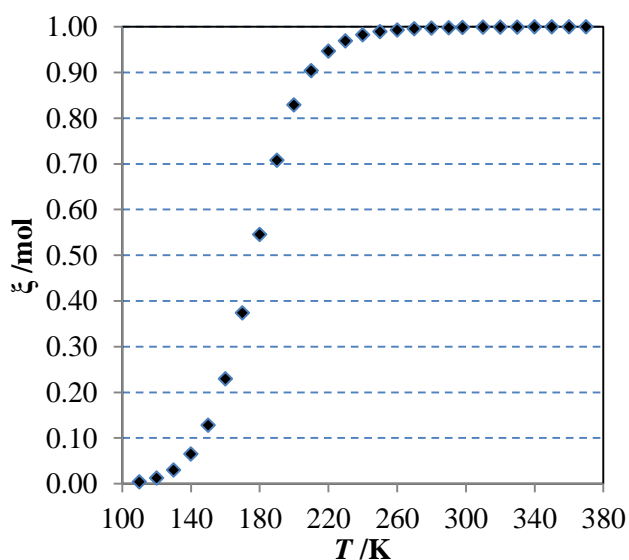


Figura 6.30. Grado de avance para la reacción de deshidratación del 4MFAac.



De los resultados obtenidos se puede observar que las cuatro reacciones de deshidratación de los diácidos en fase gaseosa, son endotérmicas, lo que significa que son reacciones favorecidas a altas temperaturas. Esto se corrobora con los valores obtenidos de  $K_p^\circ$  porque al aumentar la temperatura, manteniendo la presión constante, la constante de equilibrio se incrementa. Como consecuencia, la reacción inversa, es exotérmica y está favorecida a bajas temperaturas. De los gráficos de  $\xi_e$  vs  $T$ , se puede observar que a temperaturas cercanas, y por arriba, de 298.15 K el equilibrio está completamente desplazado hacia la derecha favoreciéndose de esta manera la formación del anhídrido.



## 7. CONCLUSIONES

1. Se efectuó el estudio termoquímico de cuatro derivados del anhídrido ftálico y de cuatro derivados del ácido ftálico, obteniendo propiedades de cambio de fase, propiedades en fase cristalina y en fase gaseosa, a través de métodos experimentales y además, en el caso de la fase gaseosa, por cálculos teóricos.
2. De los resultados experimentales se observó que para el caso de los anhídridos, las entalpías de fusión y las entalpías de sublimación siguen la misma tendencia, el mayor valor corresponde al compuesto con el grupo carboxílico, seguida por los isómeros en las posiciones 3 y 4 y por último el grupo metilo. Lo que significa que la intensidad de las interacciones intermoleculares sigue el mismo orden.
3. Para los diácidos la tendencia observada en la entalpía de fusión también es la misma que en el caso de los anhídridos, sin embargo, para la entalpía de sublimación el orden cambia, el compuesto con el grupo metilo tiene una mayor entalpía de sublimación que los isómeros con el grupo nitro. Esto posiblemente se deba a que en el 4MFAac, los hidrógenos del grupo metilo están formando enlaces de hidrógeno con los oxígenos de los grupos carboxílico de moléculas vecinas, tal que en la fusión solo se debilitan estos enlaces intermoleculares, en cambio en la sublimación hay una ruptura total.
4. A partir de las  $\Delta_c H_m^\circ$  (cr) y las  $\Delta_{\text{sub}} H_m$ , se obtuvieron las  $\Delta_c H_m^\circ$  (g) para cada compuesto. La tendencia observada corresponde al valor estimado a partir de las entalpías de enlace. Esta correlación se debe a que en la reacción de combustión hay una ruptura total de todos los enlaces.
5. Las  $\Delta_f H_m^\circ$  (cr) para los anhídridos y los diácidos son más negativas para los compuestos con el grupo ácido, seguidas por los que contienen al grupo metilo, después al grupo nitro en posición 3 y por último al grupo nitro en la posición 4.
6. Las  $\Delta_f H_m^\circ$  (g) para los anhídridos y los diácidos siguen la misma tendencia que en la fase cristalina, a excepción de los isómeros con el grupo nitro, en los cuales se invierte el orden, la entalpía es más negativa para el compuesto con el grupo nitro en posición 4 y por último al grupo nitro en las posición 3.
7. Todos los valores de las entalpías de formación en fase gaseosa calculadas con reacciones de atomización y por las teorías G2, G3 y G4, para todos los compuestos, se encuentran dentro del intervalo de confianza del 95%, a excepción del valor correspondiente al anhídrido 3NFA.



8. Las entalpías calculadas a través de reacciones isodésmicas presentan mayor dispersión respecto a los valores experimentales, debido a que existen diversos valores en la literatura de  $\Delta_f H_m^\circ(g)$  para los compuestos de referencia. Sin embargo, se acercan significativamente, siendo la reacción iii con la teoría G3 la más cercana para los anhídridos y para el diácido 4NFAac, y la reacción iii con la teoría G4 para los demás diácidos.
9. Los incrementos entálpicos en fase gaseosa muestran que al sustituir un protón del grupo bencénico, del FA y FAac, por un grupo funcional nitro, metilo y ácido existe una liberación energética basada en sus reacciones de formación.
10. Se encontró que la entalpía de isomerización entre los anhídridos 3NFA y 4NFA fue de  $-(14.9 \pm 7.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y entre los diácidos 3NFAac y 4NFAac fue de  $-(13.6 \pm 5.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
11. El valor promedio de la diferencia entre las entalpías de formación en fase gaseosa, de cada par anhídrido-diácido,  $(273.9 \pm 12.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , representa el incremento entálpico debido al proceso de ciclación del diácido.
12. Al comparar las  $\Delta_f H_m^\circ(g)$  experimentales obtenidas para los anhídridos y los ácidos, con las correspondientes del FA y del FAac, las diferencias entálpicas obtenidas, indican que al sustituir un protón del grupo bencénico, por un grupo funcional nitro, metilo o ácido, las entalpías de formación se vuelven más negativas. Sin embargo, los resultados de energía de Gibbs molares estándar de formación en fase gaseosa para los anhídridos y para los diácidos, demuestran que los grupos nitro en posición 3 y en posición 4 desestabilizan al FA y FAac; mientras que los grupos metilo y ácido estabilizan a ambas estructuras químicas base.
13. Con los datos termoquímicos obtenidos se calcularon las energías de Gibbs, las constantes de equilibrio y el grado de avance de reacción, para las reacciones en fase gaseosa, de deshidratación de los diácidos en anhídridos, en el intervalo de temperaturas de 110 K a 370 K. Se observó que la constante de equilibrio es mayor a la unidad, y por tanto el equilibrio se desplaza hacia los anhídridos, a partir de la temperatura de 190 K para 4MFAac, de 209.7 K para TMAac, de 238.5 K para 4NFAac y de 239.6 K para 3NFAac.



## 8. REFERENCIAS

1. Ribeiro da Silva, M. A. V. *Termochemistry of Chemical Reactions: Nomenclature, Symbols and Experimental Methods for the Determination of Bond Energies*, 2002.
2. Zamora, C. M. *Termo I: Un Estudio de los Sistemas Termodinámicos*; Universidad de Sevilla; 1998.
3. Peacock, A. J.; Calhoun, A. R., *Polymer Chemistry: Properties and Applications*, Hanser Verlag, 2006.
4. Odian, G. *Principles of Polymerization*, Wiley Interscience, 2004.
5. Cox, J.D.; Pilcher, G. *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Acad.Press, London, 1970.
6. Edlund, U.; Albertsson, A. C. Polyesters Based on Diacid Monomers. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2003**, *55*, 585–609.
7. Ding, M.; Fang, X.; Han, Y.; Hu, B.; Ma, J.; Yan, Q. Polythioetherimides and Method for Producing Thereof. Eur. Pat. Appl. EP 2,233,512 A1 08866590.6, 2010.
8. Rajasekar, S.; Venkatesan, D. Synthesis and Properties of Polyetherimides by Nucleophilic Displacement Reaction. *Polym. Compos.* **2012**, *20*, 845–851.
9. Lee, D.; Koo, S.; Kim, D.; Choi, H. Preparation and Properties of Soluble Aromatic Polyetherimides Based on 2,2-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]hexafluoropropane Dianhydride. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 249–257.
10. Wang, Z.; Bender, T.; Zheng, H.; Chen, L. Molecular Approach to the Development of Polyimides with Novel Structures and Properties. *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11*, 652–657.
11. Wakabayashi, K.; Uchida, T.; Yamazaki, S.; Kimura, K. Preparation of Poly(4-phthalimide) Nanoribbon by Reaction-Induced Crystallization. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4607–4614.
12. Liaw, D.; Wang, K.; Huang, Y.; Lee, K.; Lai, J.; Ha, C. Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 907–974.
13. Yokozawa, T.; Ajioka, N.; Yokoyama, A. Reaction Control in Condensation Polymerization. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *217*, 1–77.
14. Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers*, 3rd ed.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 1990.
15. A-Lamil, A.; Majeed, N.; Al-Mowali, A. Synthesis, Mesomorphic and Molar Conductivity Studies of Some Macrocyclic Phthalocyanine Palladium (II). *Chem. Mater. Res.* **2013**, *3*, 59–67.
16. Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P.; *Phalocynines-Properties and Applications*, VCH, Zurich, 3<sup>a</sup> ed. 2003.



17. Sharma, U.; Kumar, P.; Kumar, N.; Singh, B. Recent Advances in the Chemistry of Phthalimide Analogues and their Therapeutic Potential. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2010**, *10*, 678-704.
18. Florio, G. M.; Stiso, K. A.; Campanelli, J. S. Surface Patterning of Benzenecarboxylic Acids: Influence of Structure, Solvent, and Concentration on Molecular Self-Assembly. *Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18160–18174.
19. Wen-Li Zhang; Ying-Ying Liu; Jian-Fang Ma; Hui Jiang, Jin Yang; Syntheses and Characterizations of Nine Coordination Polymers of Transition Metals with Carboxylate Anions and Bis(imidazole) Ligands. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3351–3358.
20. Wainwright, M. S.; Foster, N. R. Catalysts, Kinetics and Reactor Design in Phthalic Anhydride Synthesis. *Cataly. Rev.* **1979**, *19*, 21-292.
21. Mars, P.; Van Krevelen, D.W. *Oxidations Carried Out by Means of Vanadium Oxide Catalysts*. Chemical Engineering Science, 1954. 3(Suplement 1): p. 41-59.
22. Bond, G.C., Mechanism of the Oxidation of *O*-xylene to Phthalic Anhydride. *J. Catal.*, **1989**. *116*, 531-539.
23. Imayev, M. G., et al., *The Production of Phthalic Anhydride by the Oxidation of the Aromatic Hydrocarbons of a Catalytic Gas-Oil*. Petroleum Chemistry U.S.S.R., 1962.
24. Gimeno, M.P., et al., Selective Oxidation of *O*-xylene to Phthalic Anhydride Over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>: Kinetic Study in a Fluidized Bed Reactor. *Chem. Eng. Proc.* **2008**, *47*, 1844-1852.
25. Agostinha, M.; Matos, R.; Miranda, S. et al. The Experimental and Computational Thermochemistry of 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Dianhydride: Is This 10  $\delta$  Multiring Species Aromatic? *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7181-7188.
26. Agostinha, M.; Matos, R.; Miranda, S. et al. Calorimetric and Computational Thermochemical Study of 3,3-Tetramethyleneglutaric Acid, 3,3-Tetramethyleneglutaric Anhydride, and 3,3-Tetramethyleneglutarimide. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10053–10058.
27. Vilcu, R.; Perisanu, St.; Ciocazan, I. The Thermochemical Properties of some Organic Anhydrides. *Chimie-Metalurgie*, 1978.
28. Yukhno, G. F; Bikkulov, A. Z. Enthalpies of Combustion and Formation of Benzenecarboxylic Acids. *Russ. J. Phys. Ch.* **1971**, *45*, 924-925.
29. Glidewell, C.; Low, J. N.; Skakleb, J. M. S.; Wardell, J. L. 3-Nitrophthalic acid: C(4) and R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8) motifs of O-H...O Hydrogen Bonds Generate Sheets which are Linked by C-H...O Hydrogen Bonds. *Acta Cryst.* **2003**, *C59*, o144-o146.
30. Howell, B. A.; Dangalle, H.; Al-Omari, M. Thermal Characteristics of Precursors to a Difunctional Imide Monomer. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *106*, 129–137.



31. Peng-Fei, Wang; Shang, Wu; Suyang, He; Yangyang, Wang. Syntheses, Crystal Structures and Physical Properties of Four Zinc/Cadmium Coordination Polymers Based on 4-Nitrophthalic Acid and N-donor Auxiliary Ligands. *J. Inorg Organomet. Polym.* **2014**, *24*, 608–616.
32. Khalil Faghihi, K.; Absalar, M.; Hajibeygi, M. Synthesis and Characterization of New Optically Active Polyamides Containing 2-(4-nitro-1,3-dioxoisindolin-2-yl)succinic Acid and Aromatic Diamines Via Direct Polycondensation. *Turk. J. Chem.* **2010**, *34*, 81–90.
33. Hehre, W. J.; Pople, J. A. The Methyl Inductive Effect on Acid-Base Strengths. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *34*, 2959–2962.
34. Ribeiro, M. A. V.; Gomes, P.; Gomes, J. R. B. Combined Experimental and Computational Study of the Thermochemistry of Methylpiperidines. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3677–3685.
35. Yong Chen; Mei-Li Pang; Kai-Ge Cheng; YingWang; Jie Han; Zheng-Jie He; Ji-Ben Meng. Synthesis, Crystal Structures, and Photochromic Properties of 6,6' or 7,7' or 6,7'-dimethyl-[2,2'-bi-1H-indene]-3,3'-diethyl-3,3'-dihydroxy-1,1'-diones. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4319–4327.
36. Kaduk, J. A.; Golab, J. T.; Leusen, F. J. J. The Crystal Structures of Trimellitic Anhydride and Two of Its Solvates. *Cryst. Eng.* **1998**, *1*, 277–290.
37. Takusagawa, F.; Hirotsu, K.; Shimada, A. B. The Crystal Structure of Trimellitic Acid for the Pseudo-cell. *Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2960–2965.
38. Markovic, Z.; Badjuk, D.; Gutman, I. Geometry and Conformations of Benzenecarboxylic Acids. *J. Serb. Chem. Soc.* **2004**, *69*, 877–882.
39. Barikani, M.; Mehdipour-Ataei S. Aromatic/cycloaliphatic Polyimides and Polyamide-imide from Trans-1,4-cyclohexane Diisocyanate: Synthesis and Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 1102–1107.
40. Ming Bai; Rui Song; Yan Zhang; Senjian Han; Xiaojun Song; Fanjun Meng. Trimellitic Anhydride and Pyromellitic Dianhydride Originated Tetrakis/octakis (octyloxycarbonyl)phthalocyaninato Metal Complexes. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *28*, 99–103.
41. Mallakpour, S.; Abdolmaleki, A. Hybrid S-valine Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes/poly(amid-imide) Nanocomposites Containing Trimellitimidobenzene and 4-hydroxyphenyl benzamide Moieties: Preparation, Processing, and Thermal Properties, *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 7445–7453.
42. Brown, M. E. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Principles and Practice*; Department of Chemistry, Ohio University state University; USA, 1993; Vol. 1.
43. Mendoza, J. L.; Mortimer, C. T. *Differential Scanning Calorimetry, IRS Physical Chemistry*; London, 1975; series 2, Vol. 10.



44. Wunderlich, B. The Tribulations and Successes on the Road from DSC to TMDSC in the 20th Century the Prospects for the 21st Century. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *78*, 7-31.
45. 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.* **1999**, *331*, 93–204.
46. Wendlandt, W. *Thermal Analysis*; John Wiley & Sons, 1985.
47. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F. *Differential Scanning Calorimetry*; Springer, New York 1985.
48. Mackenzie, R. C. *Differential Thermal Analysis*. Academic Press, New York, 1972.
49. Levine, I. N. *Fisicoquímica*. Tercera edición, Mc Graw Hill, USA, 1991.
50. Levine, I. N. *Fisicoquímica Volumen 2*. Mc Graw Hill, Madrid España, 2004.
51. O'Neill, M. Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1331–1336.
52. Chiu, L.; Liu, H.; Li, M. Heat Capacity of Alkanolamines by Differential Scanning Calorimetry. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 631–636.
53. Góralski, P.; Tkaczyk, M.; Chorazewski, M. Heat Capacities of  $\alpha,\omega$ -Dichloroalkanes at Temperatures from 284.15 to 353.15 K and a Group Additivity Analysis. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 492–496.
54. Sunner, S.; Manson M. *Combustion Calorimetry*, Oxford, Pergamon Press, 1979.
55. Kubaschewski, O.; Hulgren, R. *Experimental Thermochemistry*, H. A. Skinner Editorial, Interscience Publisher, New York, 1962. Vol 2.
56. Hemminger, W.; Hohne, G. *Calorimetry Fundamentals and Practice*, Ed. Verlag Chemie, Florida, 1984.
57. Médard, L.; Tachoire, H. *Histoire de la Thermochimie*, Publications de l'Université de Provence, Aix en Provence, 1994.
58. Coops, J.; Jessup, R. S.; Van Nes,; Rossini, F. D. *Experimental Thermochemistry*, Interscience, New York, 1956, Vol 1.
59. Flores, H.; Amador, P. Standard Molar Enthalpies of Formation of Crystalline Stereoisomers of aldono-1,4-lactones. *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 1019-1024.
60. Wadsö, I. Calculation Methods in Reaction Calorimetry. *Science Tools* **1966**, *13*, 33-39.
61. Washburn, E. W. Standard States for Bomb Calorimetry. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1933**, *10*, 525-558.



62. Sartorius Genius Series, ME and SE Models. *Electronic Analytical and Semi-microbalances. Operating Instructions.*
63. Rossini, F. D. *Experimental Thermochemistry*; Interscience, New York, 1956; Vol. 1, Chapter 14.
64. Bjellerrup, L. On the Accuracy of Heat of Combustion Data Obtained with a Precision Moving-Bomb Calorimetric Method for Organic Bromine Compounds. *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 121–140.
65. Bevington, P. R.; Robinson, D. K., Ed. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*; McGraw-Hill Book Company: New York, 2003.
66. Evaluation of Measurement Data Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (<http://www.bipm.org>).
67. Johnson, W. H. The Enthalpies of Combustion and Formation of Acetanilide and Urea. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1975**, 79A, 487-491.
68. Filippini, G.; Gavezzotti, A. Empirical Intermolecular Potentials for Organic Crystals: the “6-exp” Approximation Revisited. *Acta Cryst.* **1993**, B49, 868-880.
69. Santos, L.; Schröder, B.; Fernandes, O.P.; Ribeiro da Silva M. A.V. Measurement of Enthalpies of Sublimation by Drop Method in a Calvet Calorimeter: Design and Test of a New System. *Thermochim. Acta.* **2004**, 415, 15–20.
70. Rojas, A.; Orozco, E. Measurement of the Enthalpies of Vaporization and Sublimation of Solids Aromatic Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry. *Thermochim. Acta* **2003**, 405, 93–107.
71. Chickos, J. S. Enthalpies of Sublimation after a Century of Measurements: A View as Seen through the Eyes of a Collector. *Netsu Sokutei* **2003**, 30(3), 116-124.
72. Knudsen, M. The Law of the Molecular Flow and Viscosity of Gases Moving through Tubes. *Ann. Phys.* **1909**, 28, 75-130.
73. Knudsen, M. Effusion and the Molecular Flow of Gases through Openings. *Ann. Phys.* **1909**, 28, 999-1016.
74. Knudsen, M. Experimental Determination of Vapor Pressure of Mercury at 0° and Higher Temperatures. *Ann. Phys.* **1909**, 29, 179-193.
75. Clausius, P. Über die Strömung sehr Verdünnter Gase durch Röhren von Beliebiger Länge *Ann. Phys.* **1932**, 12, 961-989.
76. Stull, D.R. *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*. Wiley, New York, 1969.
77. Shakirov, R.F.; Lyubarskii, M.V., *Low-temperature Heat Capacity and Thermodynamic Functions of MethylTrichlorothioacrylate*, SPSTL Deposited Publication 3 KhP-D80, 1980.



78. Jans, O.; Gjaldbek, D. Heat Capacity and Heat of Fusion Ferrocene. *Tidsskr. Farm.* **1969**, *43*, 151.
79. Lippincott, E. R.; Nelson, R. D. The Thermodynamic Functions of Bis-cyclopentadienyl Iron, Bis-cyclopentadienylnickel and Bis-cyclopentadienylruthenium. *J. Amer. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4990.
80. Frenkel, M. *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*, Thermodynamics Research Center, College Station, Texas, 1994.
81. Radomska, M.; Radomski, R., Calorimetric Studies of Binary Systems of 1,3,5-Trinitrobenzene with Naphthalene, Anthracene, and Carbazole. I. Phase Transitions and Heat Capacities of the Pure Components and Charge-transfer Complexes, *Thermochim. Acta*, **1980**, *40*, 405-414.
82. Wright, S. F.; Dollimore, D.; Dunn, J. G.; Alexander, K. Determination of the Vapor Pressure Curves of Adipic Acid and Triethanolamine Using Thermogravimetric Analysis. *Thermochim. Acta* **2004**, *421*, 25–30.
83. Phang, P.; Dollimore, D.; Evans, S. J. A Comparative Method for Developing Vapor Pressure Curves Based on Evaporation Data Obtained from a Simultaneous TG/DTA Unit. *Thermochim. Acta.* **2002**, *392*, 119–125.
84. McQuarrie, D.; Simon, J. D. *Molecular Thermodyn.* University Science Books, Suasalito, California, 2000.
85. Smith, J.M.; van Ness H.C. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. México, Mc Graw Hill, 2003.
86. Brown, M. E. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 1: Principles and Practice*. Department of Chemistry, Ohio University state University; USA; 1993.
87. Chickos, J. S.; Hosseini, D. G.; Liebman, J. F. Heat Capacity Corrections to a Standard State: A Comparison of New Some Literature Methods for Organic Liquids and Solids. *Struct. Chem.* **1993**, *4*, 271-278.
88. Gaussian View. Gaussian Inc. Carnegie Office Park, Building 6, Pittsburgh, PA 15106 U.S.A. *412*, 279-6700, 2009.
89. a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev B* **1988**, *37*, 785-789. b) Becke, A.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5642.
90. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
91. Scott, A. P.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree–Fock, Møller–Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502.



92. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. Gaussian-2 Theory for Molecular Energies of First and Second-row compounds. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221–7230.
93. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. Gaussian-3 (G3) Theory for Molecules Containing First and Second-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764–7776.
94. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. Gaussian-4 Theory. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084108–1 a 084108–12.
95. Ruscic, B. Uncertainty Quantification in Thermochemistry, Benchmarking Electronic Structure Computations, and Active Thermochemical Tables. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, 1–5.
96. Ochterski, J. W. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, inc. 2000.
97. Notario, R.; Castaño, O.; Abboud, J. L. M.; Gomperts, R.; Frutos, L. M.; Palmeiro R. Organic Thermochemistry at High ab Initio Levels. 1. A G2(MP2) and G2 Study of Cyclic Saturated and Unsaturated Hydrocarbons (Including Aromatics). *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9011–9014.
98. Nicolaiades, A.; Rauk, A.; Glukhovtsev, M. N.; Radom L. Heats of Formation from G2, G2(MP2), and G2(MP2,SVP) Total Energies. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17460–17464.
99. Notario, R.; Castano, O.; Gomperts, R.; Frutos, L. M.; Palmeiro, R. Organic Thermochemistry at High Ab Initio Levels. 3. A G3 Study of Cyclic Saturated and Unsaturated Hydrocarbons (Including Aromatics). *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4298–4302.
100. Benson, S. W. III-Bond Energies. *J. Chem. Educ.*, **1965**, *42*, 502.
101. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Radom, L.; Pople, J. A. What are Isodesmic Reactions? *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4796–4801.
102. Raghavachari, K.; Stefanov, B. B.; Curtiss, L. A. Accurate Thermochemistry for Larger Molecules: Gaussian-2 Theory with Bond Separation Energies. *J. Chem. Phys.* 1997, *106*, 6764–6767.
103. Kaduk, J. A.; Golab, J. T.; Leusen, F. J. J. The Crystal Structures of Trimellitic Anhydride and Two of Its Solvates. *Crystal Engineering*, **1998**, *1*, 277–290
104. Bjellerrup, L. On the Accuracy of Heat of Combustion Data Obtained with a Precision Moving-Bomb Calorimetric Method for Organic Bromine Compounds. *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 121–140.
105. Bevington, P. R.; Robinson, D. K., Ed. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*; McGraw-Hill Book Company: New York, 2003.
106. Evaluation of Measurement Data Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (<http://www.bipm.org>).
107. CODATA. Recommended Key Values for Thermodynamics. *J. Chem. Thermodyn.* **1978**, *10*, 903–906.



108. Parks, G.S.; Mosley, J.R.; Peterson, P.V. Heats of Combustion and Formation of Some Organic Compounds Containing Oxygen. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 152.
109. Howell, B. A.; Dangalle, H.; Al-Omari, M. Thermal Characteristics of Precursors to a Difunctional Imide Monomer. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *106*, 129–137.
110. a) Sandersen, R. T. *Chemical Bonds and Bond Energy*; Academic Press, New York, 1976. b) Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J. *Physical Chemistry*; Oxford University Press, New York, 2000.
111. Arjunan, V.; Arushma Raj; Subramanian, S.; Mohan, S. Vibrational, Electronic and Quantum Chemical Studies of 1, 2, 4-benzenetricarboxylic-1, 2-anhydride. *Spectrochim. Acta. A.* **2013**, *110*, 141-150.
112. Herdández-Pérez, J. M.; Amador, P.; Flores, H.; Medina-Favela, A.; García-Castro, M. A. Experimental and Computational Thermochemistry of 3- and 4-Nitrophthalic Anhydride. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3820-3826.
113. Crooks, D.A.; Freetham, F.M. The Vapour Pressure of Phthalic Anhydride. *J. Chem. Soc.* **1946**, 899-901.
114. Sabbah, R.; Perez, L., Étude Thermodynamique des Acides Phtalique, Isophtalique et téréphtalique. *Rev. Can.Chim.* **1999**, *77*, 1508-1513.
115. Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.
116. Dubey, P. K.; Ghose, S. M.; Kumar, R. Phthalic Anhydride - A Valuable Petrochemical. *Asian. J. Chem.* **1996**, *8*, 341-345.



## 9. ANEXO

### Publicación.

1. García-Castro, M. A.; Amador, P.; Herdández-Pérez, J. M.; Flores, H.; Medina-Favela, A. Experimental and Computational Thermochemistry of 3- and 4-Nitrophthalic Anhydride. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3820-3826.

### Congresos Nacionales.

1. Miguel Angel García Castro, María Patricia Amador Ramírez: *Estudio termoquímico de monómeros derivados del anhídrido ftálico*. XVI Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas, BUAP. Del 7 al 9 de septiembre de 2011, Puebla, Puebla.
2. Miguel Angel García Castro, María Patricia Amador Ramírez, Julio Manuel Hernández Pérez, Henóc Flores Segura. *Estudio Termoquímico Experimental y Computacional del monómero: anhídrido 4-metilftálico*. III Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales. Del 27 de febrero al 2 de marzo de 2012, Mérida, Yucatán.
3. Miguel Angel García Castro, María Patricia Amador Ramírez: *Determinación de la entalpía de formación en fase cristalina y en fase gaseosa de los anhídridos 1,2,4-bencenotricarboxílico, 4-metilftálico y 3-nitroftálico*. XVII Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas, BUAP. Del 10 al 12 de octubre de 2012, Puebla, Puebla.
4. Miguel Angel García Castro, María Patricia Amador Ramírez, Julio Manuel Hernández Pérez, Henóc Flores Segura. *Termoquímica computacional y experimental del anhídrido 3-nitroftálico*. IV Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales. Del 18 al 22 de febrero de 2013, Pachuca, Hidalgo.
5. Miguel Angel García Castro, María Patricia Amador Ramírez, Julio Manuel Hernández Pérez, Henóc Flores Segura. *Estudio termoquímico de los anhídridos 1,2,4-bencenotricarboxílico y 3-nitroftálico*. XXXIIV Encuentro Nacional y III Congreso Internacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C., AMIDIQ. Del 7 al 10 de mayo de 2013, Mazatlán, Sinaloa.
6. Miguel Angel García Castro, María Patricia Amador Ramírez: *Termoquímica de los anhídridos 3- y 4-nitroftálico*. XVIII Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas, BUAP. Del 23 al 25 de octubre de 2013, Puebla, Puebla.



7. Miguel Angel García Castro, María Patricia Amador Ramírez, Aarón Rojas Aguilar, Henóc Flores Segura. *Caracterización y Termoquímica del anhídrido 3-hidroxiftálico*. XXXV Encuentro de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C., AMIDIQ. Del 6 al 9 de mayo de 2014, Puerto Vallarta, Jalisco.
8. Miguel Angel García Castro, María Patricia Amador Ramírez, Aarón Rojas Aguilar. *Termoquímica del ácido 3- y 4-nitroftálico*. Encuentro Conmemorativo del 40 Aniversario del Instituto de Ciencias de la BUAP y el V Encuentro Nacional de Ciencias “Luis Rivera Terrazas, BUAP. Septiembre 2014, Puebla, Puebla.