



BENEMÉRITA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



Facultad de Ciencias Químicas
Posgrado en Ciencias Químicas

**“Entalpías de formación molar estándar de los ácidos
benzofuran-, indol- y benzotiofen-2-carboxílicos y del
2-acetilbenzofurano”**

Tesis

Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias Químicas

Área:

Fisicoquímica

Presenta:

Quím. Fernando Ramos Mendoza

Director de tesis:

Dr. Henoc Flores Segura

H. Puebla de Z.

Mayo 2014

El presente trabajo de tesis se desarrolló 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 Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional bajo la dirección del Dr. Henoc Flores Segura. Se contó con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de la beca número 444632 y de la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado.

Los resultados de este trabajo han sido presentados en:

XVII SIMPOSIO INTERNO DEL POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS efectuado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla del 10 al 12 de octubre de 2012 en Puebla, Pue., México.

XVIII SIMPOSIO INTERNO DEL POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS efectuado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla del 23 al 25 de octubre de 2013 en Puebla, Pue., México.

XVIII CONGRESO NACIONAL DE TERMODINÁMICA Y TERCER SIMPOSIO NACIONAL DE FISICOQUÍMICA efectuado en el Centro Nacional de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional del 2 al 6 de septiembre de 2013 en México D.F.

PRIMER COLOQUIO NACIONAL DE CALORIMETRÍA, ANÁLISIS TÉRMICO Y TERMOQUÍMICA efectuado en el Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara el 3 y 4 de abril de 2014 en Guadalajara Jalisco.

AGRADECIMIENTOS

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo general	4
2.2 Objetivos específicos	4
3. ANTECEDENTES	5
3.1 Compuestos aromáticos heterocíclicos fusionados: benzofurano, indol y benzotiofeno	5
3.2 Síntesis de los compuestos estudiados e importancia biológica	6
3.3 Análisis térmico	7
3.3.1 Calorimetría diferencial de barrido	8
3.3.2 Calibración del Calorímetro Diferencial de Barrido	11
3.3.3 Determinación de la entalpía y temperatura de fusión	12
3.3.4 Determinación de la pureza	13
3.3.5 Descenso de la temperatura de congelación	13
3.3.6 Equilibrio sólido-líquido en sistemas de dos componentes	18
3.3.7 Determinación de la capacidad calorífica	20
3.3.8 Método absoluto de los dos pasos	20
3.4 Calorimetría de combustión	21
3.4.1 Calorímetro de combustión de bomba estática	23
3.4.2 Calorímetro de combustión de bomba rotatoria	24
3.4.3 Combustión de compuestos azufrados	25
3.4.4 Termograma del experimento de combustión	27
3.4.5 Reducción de la energía de combustión al estado estándar	28
3.5 Análisis Termogravimétrico	33
3.5.1 Calibración del equipo TGA/DSC SDT Q600	35
3.5.2 Termoquímica de cambio de fase	36
3.5.3 Determinación de la presión de vapor por TGA	37
3.6 Métodos de estimación de propiedades termoquímicas	38
3.6.1 Estimación de temperatura y entalpía de fusión	39
3.6.2 Estimación de entalpía de formación en fase condensada y fase gaseosa y capacidad calorífica a 298.15 K	42
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
4.1 Calorimetría diferencial de barrido	43

4.1.1	Calibración del DSC7	43
4.1.2	Determinación de la pureza, temperatura y entalpía de fusión	43
4.1.3	Determinación de la capacidad calorífica	44
4.2	Calorimetría de combustión	45
4.2.1	Calibración del calorímetro de combustión	45
4.2.2	Experimentos de combustión de compuestos de estudio	46
4.3	Análisis termogravimétrico	47
4.3.1	Calibración del equipo SDT Q600	47
4.3.2	Determinación del coeficiente de vaporización k	49
4.3.3	Experimentos termogravimétricos de los compuestos estudiados	49
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
5.1	Calorimetría diferencial de barrido	50
5.1.1	Calibración del equipo dsc	50
5.1.2	Determinación de la pureza, la temperatura y la entalpía de fusión	50
5.1.3	Determinación de capacidad calorífica a $T = 298.15$ K	55
5.2	Calorimetría de combustión	58
5.3	Análisis termogravimétrico	70
5.4	Métodos de estimación	88
5.4.1	Estimación de la temperatura y entalpía de fusión	88
5.4.1.1	Método de Simamora y Yalkowsky	88
5.4.1.2	Método de Jain–Yang–Yalkowsky	90
5.4.2	Estimación de entalpía de formación de las fases cristalina y gaseosa a 298.15 K	93
6.	CONCLUSIONES	98
7.	REFERENCIAS	100
	ANEXO 1: MÉTODO DE REGNAULT-PFAUNDLER	104
	ANEXO 2: CORRECCIONES DE WASHBURN	108
	ANEXO 3: CORRECCIÓN DE MASA	132
	ANEXO 4: INCERTIDUMBRE DE LA PENDIENTE Y LA ORDENANA AL ORIGEN DE UN AJUSTE POR MÍNIMOS CUADRADOS	134

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Nombre, estructura, fórmula condensada, masa molar y número de registro de los compuestos de estudio.	7
Tabla 2.	Especificaciones del equipo DSC7 de Perkin Elmer.	10
Tabla 3.	Materiales de referencia empleados para calibrar un DSC.	11
Tabla 4.	Especificaciones del equipo SDT Q600 de TA Instruments.	34
Tabla 5.	Métodos de calentamiento empleados para el análisis de los compuestos por DSC.	48
Tabla 6.	Valores experimentales y recomendados de la temperatura y la entalpía de fusión del Indio.	50
Tabla 7.	Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del ABF2C.	53
Tabla 8.	Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del AI2C.	53
Tabla 9.	Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del ABT2C.	53
Tabla 10.	Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del 2ABF.	54
Tabla 11.	Temperatura de fusión de derivados de furano sustituidos con grupos carboxilo y acetilo.	55
Tabla 12.	Valores obtenidos de capacidad calorífica de los compuestos estudiados, a $T = 298.15$ K.	56
Tabla 13.	Resumen de las propiedades determinadas por DSC para cada compuesto.	57
Tabla 14.	Resultados de los experimentos de calibración con ácido benzoico obtenidos en el calorímetro de combustión de bomba estática a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.	59
Tabla 15.	Resultados de los experimentos de calibración con ácido benzoico obtenidos en el calorímetro de combustión de bomba rotatoria a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.	60
Tabla 16.	Propiedades físicas de los compuestos que intervienen en la combustión.	61
Tabla 17.	Resultados de los experimentos de combustión del ácido benzofuran-2-carboxílico (ABF2C) $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.	62
Tabla 18.	Resultados de los experimentos de combustión del ácido indol-2-carboxílico (AI2C) $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.	63
Tabla 19.	Resultados de experimentos de combustión del ácido benzotiofen-2-carboxílico (ABT2C) a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.	64
Tabla 20.	Resultados de experimentos de combustión para el 2-acetilbenzofurano (2ABF) a T	65

= 298.15 K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.

Tabla 21.	Energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar de los compuestos estudiados, a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.	67
Tabla 22.	Energías de disociación de enlaces.	68
Tabla 23.	Presión de vapor de pireno como función de T .	70
Tabla 24.	Series de experimentos termogravimétricos de pireno.	71
Tabla 25.	Resultados de la regresión lineal de los 63 pares de datos experimentales de pireno.	73
Tabla 26.	Datos experimentales termogravimétricos y cálculo de la presión de vapor y entalpía de vaporización del ABF2C en el intervalo de temperatura de (475.15 a 505.15) K.	74
Tabla 27.	Datos experimentales termogravimétricos y cálculo de la presión de vapor y entalpía de vaporización del AI2C en el intervalo de temperatura de (485.2 a 510.2) K.	75
Tabla 28.	Datos experimentales termogravimétricos y cálculo de la presión de vapor y entalpía de vaporización del ABT2C en el intervalo de temperatura de (518.2 a 528.2) K.	76
Tabla 29.	Presión de vapor de fenantreno como función de T .	77
Tabla 30.	Series de experimentos termogravimétricos de fenantreno.	78
Tabla 31.	Resultados de la regresión lineal de los 48 pares de datos experimentales de fenantreno.	80
Tabla 32.	Datos experimentales termogravimétricos y cálculo de la presión de vapor y entalpía de vaporización del 2ABF en el intervalo de temperatura (378.2 a 433.2) K.	80
Tabla 33.	Valores de entalpías de fusión y vaporización a la temperatura experimental y a la temperatura de 298.15 K.	83
Tabla 34.	Entalpías estándar molar de formación y de sublimación a $T = 298.15$ K de los compuestos estudiados.	84
Tabla 35.	Descriptores moleculares empleados para estimar la temperatura y entalpía de fusión de los compuestos estudiados por el método de Simamora Yalkowsky.	88
Tabla 36.	Contribución de los descriptores moleculares a la entalpía y temperatura de fusión del ABF2C.	88
Tabla 37.	Contribución de los descriptores moleculares a la entalpía y temperatura de fusión del AI2C.	89
Tabla 38.	Contribución de los descriptores moleculares a la entalpía y temperatura de fusión del ABT2C.	89
Tabla 39.	Contribución de los descriptores moleculares a la entalpía y temperatura de fusión del 2ABF.	89

Tabla 40.	Valores de los grupos empleados para estimar la temperatura y entalpía de fusión de los compuestos estudiados por el método de Jain–Yang–Yalkowsky.	90
Tabla 41.	Estimación de la temperatura y la entalpía de fusión del ABF2C por el método de Jain–Yang–Yalkowsky.	90
Tabla 42.	Estimación de la temperatura y la entalpía de fusión del AI2C por el método de Jain–Yang–Yalkowsky.	91
Tabla 43.	Estimación de la temperatura y la entalpía de fusión del ABT2C por el método de Jain–Yang–Yalkowsky.	91
Tabla 44.	Estimación de la temperatura y la entalpía de fusión del 2ABF por el método de Jain–Yang–Yalkowsky.	91
Tabla 45.	Valores de la T_{fus} obtenidos experimentalmente y por métodos de estimación de los compuestos de estudio.	92
Tabla 46.	Valores de la $\Delta_{\text{fus}}H$ obtenidos experimentalmente y por métodos de estimación de los compuestos de estudio.	92
Tabla 47.	Descripción de los grupos utilizados en las estimaciones por el método de Domalsky–Hearing.	93
Tabla 48.	Estimación de la entalpía de formación de las fases cristalina y gaseosa a $T = 298.15$ K del ABF2C con el método de Domalsky–Hearing.	94
Tabla 49.	Estimación de la entalpía de formación de las fases cristalina y gaseosa a $T = 298.15$ K del AI2C con el método de Domalsky–Hearing.	94
Tabla 50.	Estimación de la entalpía de formación de las fases cristalina y gaseosa a $T = 298.15$ K del ABT2C con el método de Domalsky–Hearing.	95
Tabla 51.	Estimación de la entalpía de formación de las fases cristalina y gaseosa a $T = 298.15$ K del 2ABF en fase cristalina con el método de Domalsky–Hearing.	96
Tabla 52.	Valores de $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cr})$ obtenidos experimentalmente y por métodos de estimación a 298.15 K en fase cristalina de los compuestos de estudio.	97
Tabla 53.	Valores de $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})$ obtenidos experimentalmente y por métodos de estimación a 298.15 K en fase gaseosa de los compuestos de estudio.	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Anillos de furano, pirrol y tiofeno que comparten diferente enlace con benceno.	5
Figura 2.	Estructuras contribuyentes para el híbrido de resonancia del benzofurano (X=O), indol (X=NH) y benzotiofeno (X=S).	6
Figura 3.	Esquema del horno calorimétrico de un DSC de compensación de potencia.	6
Figura 4.	DSC7 Perkin Elmer de compensación de potencia.	10
Figura 5.	Termograma de fusión de un material de referencia.	12
Figura 6.	Efecto de la pureza sobre la endoterma de fusión de ácido benzoico.	13
Figura 7.	Potencial químico de la sustancia A en función de la temperatura T a p constante para el sólido puro A, el líquido puro A y A en disolución.	14
Figura 8.	Diagrama de fases sólido líquido cuando existe miscibilidad total en la fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida. p se mantiene constante.	18
Figura 9.	Forma de las endotermas de fusión que se obtienen en cada región de un diagrama de fases eutéctico simple.	19
Figura 10.	Termograma obtenido por el método de los dos pasos donde se muestran la línea base y de muestra.	21
Figura 11.	Esquema del calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática.	23
Figura 12.	Esquema del calorímetro isoperibólico de combustión de bomba rotatoria.	24
Figura 13.	Termograma característico de la reacción de combustión.	27
Figura 14.	Rutas teóricas planteadas para obtener el valor de $\Delta_c U^\circ$.	31
Figura 15.	Esquema del horno calorimétrico y de la balanza de doble viga del SDT Q600 de TA Instruments.	35
Figura 16.	Equipo simultáneo TGA/DSC modelo SDT Q600 de TA Instruments.	35
Figura 17.	Termograma de fusión del ABFC determinado en el equipo DSC7.	50
Figura 18.	Termograma de fusión del 2ABF determinado en el equipo DSC7.	51
Figura 19.	Termograma de fusión del AI2C de una muestra tomada directamente del frasco del proveedor.	51
Figura 20.	Termograma de fusión del AI2C de una muestra sublimada dos veces.	52
Figura 21.	Termograma de fusión del ABT2C de la muestra purificada por recristalización.	52
Figura 22.	Dímeros cíclicos de ácidos carboxílicos.	54
Figura 23.	Interacción por puente de hidrógeno en el AI2C indicado en líneas azules discontinuas.	55
Figura 24.	Termograma de capacidad calorífica del 2ABF	56

Figura 25.	Diferencias en las $\Delta_c H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) de combustión entre la serie de ABF2C, AI2C y ABT2C y la serie 2FCA, 2PCA y 2TCA.	68
Figura 26.	Diferencias en las entalpías de combustión entre el ABF2C y 2ABF y entre 2FCA y 2AF.	69
Figura 27.	Datos de $\ln p$ vs $1/T$ de pireno, a partir de los cuales se obtuvo una ecuación de ajuste.	71
Figura 28.	Datos de $\ln p$ vs $1/T$ de fenantreno, a partir de los cuales se obtuvo una ecuación de ajuste.	78
Figura 29.	Gráfico de $(\ln p/\text{Pa})$ contra $1/T$ de la fase líquida de cada compuesto.	82
Figura 30.	Diferencias en las $\Delta_f H^\circ(\text{g})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ entre la serie de ABF2C, AI2C y ABT2C	85
Figura 31.	Diferencias en las $\Delta_f H^\circ(\text{g})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ entre la serie de 2FCA, 2PCA y 2TCA.	85
Figura 32.	Incrementos entálpicos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) debidos la introducción de un grupo COOH en la posición 2 de (a) benzofurano, (b) indol y (c) benzotiofeno.	86
Figura 33	Incrementos entálpicos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) debidos la introducción de un grupo COOH en la posición 2 de (a) furano, (b) pirrol y (c) tiofeno.	87
Figura 34	Incrementos entálpicos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) debidos a la introducción de un grupo carboxilo y acetilo en la posición 2 de benzofurano.	87

1. INTRODUCCIÓN

Al mirar a nuestro alrededor se observa que las plantas crecen, los animales se trasladan y que las máquinas y herramientas realizan las más variadas tareas. Todas estas actividades tienen en común que precisan la absorción o emisión de energía. Energía es una palabra griega (ενέργεια), quizá su primer uso técnico se lo diera Aristóteles, quien la definía como la “fuerza interior” que movía a los seres y en especial a los seres vivos [1].

En los inicios de la era científica, desde Galileo hasta Newton, éste término se utilizaba a menudo como sinónimo de lo que ahora los físicos denominan fuerza o potencia. Poco a poco se fue extendiendo y haciendo más confuso el significado de la energía. Por ejemplo, se puede hablar de las diferentes manifestaciones de la ella (eólica, eléctrica, química, etc.) sin embargo, dar una definición precisa es complicado. No obstante, es más importante resaltar que en todas las formas en las que la energía se manifiesta se cumple el principio de conservación, aquel que formuló Lavoisier tras la formulación del principio de conservación de la materia: “La energía no se crea ni se destruye, solo se transforma”. A pesar de no tener una definición clara, es importante notar que este concepto se relaciona con la vida del ser humano en cualquier ámbito que se trate.

Una de las manifestaciones de la energía es la energía química, la cual provee una de las bases más importantes de la vida moderna considerando por ejemplo, el combustible que se utiliza en los automóviles o aviones, o el carbón y el petróleo de cuya combustión se obtiene la mayor parte de la electricidad, tan importante para las actividades cotidianas. El estudio científico de éstos y muchos otros fenómenos naturales requiere su comprensión molecular, ya que todo fenómeno macroscópico tiene su origen en el mundo microscópico.

En un principio los científicos se ocuparon de dar una explicación de los fenómenos naturales a nivel macroscópico, así nació la Termodinámica, una ciencia fenomenológica que se encargó de obtener relaciones entre las propiedades macroscópicas de la materia, teniendo como concepto fundamental a la energía y su principio de conservación. Sin embargo, la Termodinámica moderna tiende a penetrar en la naturaleza del mundo molecular y se desarrolla junto con la teoría que explica el mundo microscópico, y por esto, aunque esta ciencia puede estudiarse al margen de estas ideas, no se mantiene aislada, al contrario, interpreta sus magnitudes con una base molecular. La aplicación de las leyes de la Termodinámica a la Química dio origen a la Termoquímica, esta ciencia se encarga de estudiar las características energéticas de un proceso físico o químico, haciendo una relación directa con los cambios que ocurren a nivel molecular.

Actualmente, la estructura molecular y la energía son los conceptos más importantes y por lo tanto fundamentales en la Química moderna, hay una relación íntima entre ellas, porque la energía asociada con una molécula depende de los átomos, ángulos y longitudes de enlace que forman la

estructura molecular. Uno de los parámetros que ayuda a comprender esta relación energía–estructura es la entalpía de formación, por lo tanto, el conocer esta función termoquímica para cualquier sustancia es de gran valor científico, además es un parámetro muy empleado en otras ramas de la ciencia, por ejemplo, al conocer el valor de la entalpía de formación de las sustancias involucradas en una reacción se puede calcular la cantidad de energía liberada o absorbida en dicho proceso; así mismo es una herramienta necesaria para calcular otras funciones termodinámicas y para la evaluar la estabilidad relativa una molécula.

Los valores de las propiedades termoquímicas tienen especial importancia en ingeniería química, por ejemplo, para el diseño de intercambiadores de calor, condensadores o para remover o suministrar energía en forma de calor a reactores químicos. Entre las propiedades termodinámicas que son necesarias para instalar una planta química están: entalpías de reacción y por consiguiente entalpías de formación, entalpías de cambio de fase, capacidades caloríficas y datos de presión, volumen y temperatura para mezclas, y todos ellos con una gran exactitud.

A pesar de su gran importancia y de sus amplias aplicaciones, en las tablas de datos termoquímicos como The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties, [2] o en el libro electrónico del National Institute for Standards and Thechnology (NIST) solo contienen datos para una pequeña cantidad de compuestos, en relación con los 50 millones de compuestos químicos conocidos hasta ahora [3].

Por otro lado, la Termoquímica dispone de una considerable variedad de métodos experimentales para determinar los cambios energéticos que se producen en procesos físicos o químicos, uno de los métodos que tiene especial relevancia es la calorimetría. La importancia de estas técnicas se debe a que las mediciones calorimétricas proporcionan información experimental muy exacta, que a menudo no se puede obtener por cualquier otro método, de ahí que la calorimetría sea una de las áreas más antiguas de la fisicoquímica.

Es común atribuir el origen de la calorimetría directa e indirecta a dos grandes personajes de la ciencia: Antoine Laurent Lavoisier y a Pierre Simon de Laplace. En 1777 Lavoisier publicó en los archivos de la Academia de Ciencias de París [4] los resultados de sus ensayos sobre la respiración de animales, en los que demostró la disminución del contenido de oxígeno del aire, el aumento del anhídrido carbónico y la invariabilidad del volumen de nitrógeno con la actividad respiratoria. Tres años después, en 1780 Laplace y Lavoisier publicaron su célebre “Memoire Sur la Chaleur” [5] en que describen el primer calorímetro adiabático y los métodos utilizados para su calibración; la cantidad de energía en forma de calor liberada por el animal se calculaba a partir de la cantidad de hielo circundante que se fundía. Con este primer calorímetro animal se inicia la calorimetría.

Los métodos calorimétricos, conocidos también como métodos de la “primera ley de la Termodinámica”, permiten determinar las entalpías de formación o de reacción. Existen varios tipos de

calorímetros que se emplean según los procesos específicos estudiados, en algunos de ellos se miden directamente la energía en forma de calor absorbida o producida por el proceso y en muchos otros se miden más bien los cambios de temperatura producidos por el proceso.

A nivel mundial son pocos los centros de investigación que cuentan con laboratorios experimentales que realizan estudios termoquímicos de sustancias orgánicas o inorgánicas. Afortunadamente la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) cuenta con el Laboratorio de Termoquímica, en este centro de investigación se han determinado la entalpía de formación en fase condensada de compuestos de diversas familias como son: aldonolactonas [6], cromonas [7], lactonas [8], benzazoles [9] y sulfonamidas [10,11] ya que se tiene el objetivo de comprender los efectos que producen diversos sustituyentes en dicho parámetro termoquímico. En los últimos años ha surgido el interés de realizar el estudio termoquímico de familias en las que están involucrados anillos aromáticos derivados de furano, pirrol y tiofeno ya que se desea comprender el efecto que produce el cambio de un heteroátomo en una serie de compuestos. En trabajos anteriores ya se ha realizado la determinación de la entalpía de formación en fase condensada de dos series que contienen éstas estructuras: la serie del 2-acetilfurano, 2-acetilpirrol y 2-acetiltiofeno [12] y los ácidos 2-furancarboxílico, 2-pirrolcarboxílico y 2-tiofencarboxílico [13]

Actualmente existe el interés de realizar el estudio termoquímico de compuestos derivados del benzofurano, indol y benzotiofeno que tienen enlazado un grupo carboxilo en la posición dos (para el benzofurano también se estudia la estructura sustituida con un grupo acetilo en la misma posición). En este trabajo se muestra para esta serie de compuestos la determinación de propiedades termoquímicas como capacidad calorífica, temperatura y entalpía de fusión, energía y entalpía de combustión, entalpía de formación en fase condensada y gaseosa; y se muestra el análisis de los resultados y se da una explicación basada en sus diferencias estructurales, es decir: la presencia de los átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre en el anillo, la presencia del grupo carboxilo en la posición 2 respecto a la estructura base, y la presencia del grupo acetilo en la posición dos para el caso del benzofurano. De esta manera se realiza una correlación entre la estructura molecular y la energía.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Realizar un estudio termoquímico de derivados del benzofurano, indol y benzotiofeno sustituidos con un grupo carboxilo en la posición dos y un grupo acetilo en la misma posición para el caso del benzofurano, para establecer una relación entre la entalpía de formación en fase condensada y fase gaseosa y la estructura molecular.

2.2 Objetivos específicos

1. Realizar un análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del ácido benzofuran-2-carboxílico, ácido indol-2-carboxílico, ácido benzotiofen-2-carboxílico y 2-acetilbenzofurano para determinar la pureza, entalpía de fusión, temperatura de fusión y capacidad calorífica a presión constante.

2. Determinar experimentalmente la energía estándar de combustión específica del ácido benzofuran-2-carboxílico, ácido indol-2-carboxílico y del 2-acetilbenzofurano empleando un calorímetro de combustión de bomba estática, y del ácido benzotiofen-2-carboxílico empleando un calorímetro de combustión de bomba rotatoria.

3. Obtener, a partir de la energía estándar de combustión específica, la energía de combustión molar estándar, la entalpía de combustión molar estándar y la entalpía molar de formación molar estándar en fase condensada para cada uno de los compuestos.

4. Aplicar el análisis termogravimétrico para obtener la entalpía de vaporización a la temperatura media de vaporización y realizar la corrección a la temperatura de 298.15 K.

5. Con los datos de entalpía de fusión y vaporización calcular la entalpía de sublimación a la temperatura de 298.15 K, y obtener a partir de este valor, junto con la entalpía de formación en fase condensada, la entalpía de formación en fase gaseosa.

6. A partir de la entalpía de formación molar estándar en fase condensada y en fase gaseosa de cada compuesto realizar un diagrama comparativo y establecer una relación de estas magnitudes con el tipo de heteroátomo y del grupo sustituyente presente en las estructuras moleculares.

7. Para fines comparativos calcular por métodos de estimación la temperatura, la entalpía de fusión y las entalpías de formación de las fases condensada y gaseosa, para hacer una comparación con las propiedades termoquímicas determinadas experimentalmente.

8. Determinar el cambio de entalpía debido a la variación del heteroátomo y la contribución entálpica del grupo carboxilo.

3. ANTECEDENTES

3.1 Compuestos aromáticos heterocíclicos fusionados: benzofurano, indol y benzotiofeno

El benzofurano, el indol y el benzotiofeno son compuestos cuyos anillos comparten dos átomos y el enlace entre ellos. Este tipo de compuestos son frecuentes en la naturaleza, formando también parte de numerosas drogas y fármacos.

En los heterociclos aromáticos un anillo de benceno está fusionado a un anillo de furano, pirrol o tiofeno, esta fusión del benceno puede ocurrir en dos formas: si la fusión ocurre con los átomos 2 y 3 del anillo se dice que la fusión se da por la cara b y si la fusión ocurre con los átomos 3 y 4 del anillo la fusión se lleva a cabo por la cara c, para el caso del pirrol la fusión puede ocurrir con los átomos 1 y 2 del anillo de 5 miembros por lo que se dice que la fusión se da por la cara a, (figura 1). Frecuentemente a los sistemas fusionados por la cara b, se llaman simplemente benzofurano, indol y benzotiofeno.

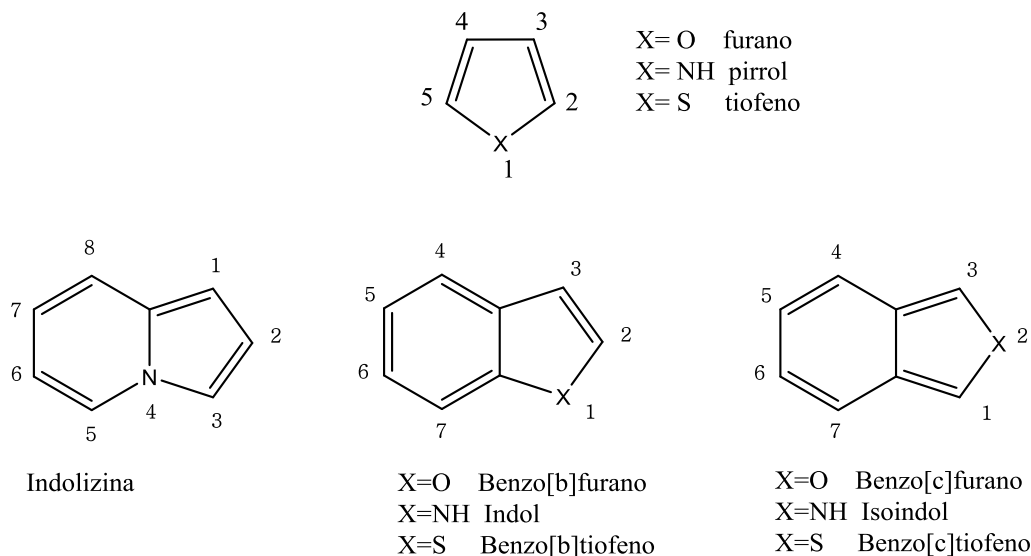


Figura 1. Anillos de furano, pirrol y tiofeno que comparten diferente enlace con benceno.

El principal efecto que se observa al efectuar la fusión de ambos sistemas es la alteración de diversas propiedades químicas del sistema heterocíclico básico. La descripción de benzofurano, indol y benzotiofeno desde el punto de vista de orbitales moleculares es muy similar a la del furano, del pirrol y del tiofeno, es decir, estas moléculas pueden describirse como formadas por un hexágono y un pentágono planares fusionados, con átomos de carbono con hibridación sp^2 . Cada uno los átomos de carbono tiene un electrón en el orbital p_z y el heteroátomo tiene dos electrones p se superponen produciéndose nubes π con 10 electrones por encima y por debajo de los anillos. Desde el punto de vista

del enlace valencia, es posible escribir varias estructuras contribuyentes para el híbrido de resonancia, como se muestra en la figura 2. De éstos, los híbridos 2a, 2b y 2c son más importantes que 2d y 2e, porque en estos últimos la resonancia bencenoide se ha destruido y existe gran separación de carga. La mayor densidad de carga electrónica en la posición 3 de estos heteroarómicos condensados, puede compararse con el aumento de carácter negativo en la posición 2 de sus equivalentes monocíclicos. La estabilidad de estos heterociclos depende asimismo de los electrones que el heteroátomo aporta al sistema π .

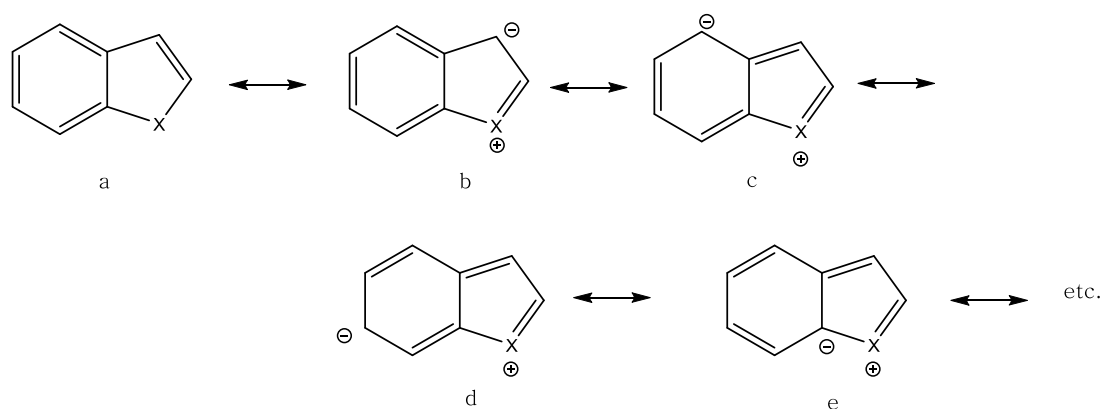


Figura 2. Estructuras contribuyentes para el híbrido de resonancia del benzofurano ($X=O$), indol ($X=NH$) y benzotiofeno ($X=S$).

3.2 Síntesis de los compuestos estudiados y su importancia biológica

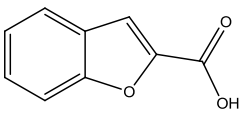
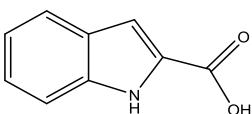
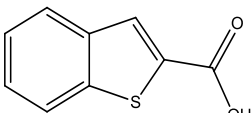
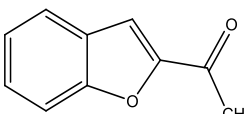
En este trabajo se realiza el análisis termoquímico de compuestos derivados del benzofurano, indol y benzotiofeno, a continuación se mencionan la síntesis de cada uno de ellos.

Una síntesis clásica del ácido benzofuran-2-carboxílico de tipo sencillo y bastante general es la bromación de cumarina o de un derivado de la misma, seguida del tratamiento del dibromo resultante con una base [14]. El ácido indol-2-carboxílico se obtiene por reducción suave del ácido *o*-nitrofenilpirúvico [15]. El ácido tiofen-2-carboxílico se sintetiza mediante una condensación aldólica interna del 2-mercaptobenzaldehído con ácido cloroacético [16]. El 2-acetilbenzofurano se prepara a partir de benzofurano con anhídrido acético y empleando cloruro de estaño como catalizador [17].

Los derivados de benzofurano, indol y benzotiofeno son frecuentes en la naturaleza y son una clase de compuestos que presentan una amplia gama de actividad biológica. Por ejemplo, los compuestos derivados del benzofurano, ABF2C y 2ABF, tienen propiedades como agentes antibacteriales [18] y particularmente el primero se emplea en la preparación de poliolefinas [19]. El AI2C actúa como inhibidor de la corrosión de cobre por ácido sulfúrico [20] y tiene aplicaciones potenciales en el tratamiento de enfermedades de las vías respiratorias, tales como asma, bronquitis crónica y enfisema pulmonar [21]. El ABT2C actúa como agente antihipercalemicó [22] e

hipolipidémico [23] y es empleado en el tratamiento contra la leucemia [24]. La estructura y algunas propiedades de los compuestos estudiados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Nombre, estructura, fórmula condensada, masa molar y número de registro de los compuestos de estudio.

Compuesto	Estructura	Fórmula condensada	Masa molar ^a g·mol ⁻¹	Número de registro CAS
Ácido benzofuran-2-carboxílico (ABF2C)		C ₉ H ₆ O ₃	162.14214	496 – 41 – 3
Ácido indol-2-carboxílico (AI2C)		C ₉ H ₇ NO ₂	161.15738	1477 – 50 – 5
Ácido benzotiofen-2-carboxílico (ABT2C)		C ₉ H ₆ O ₂ S	178.20774	6314 – 28 – 9
2-Acetil benzofurano (2ABF)		C ₁₀ H ₈ O ₂	160.16932	1646 – 26 – 0

^aMasa molar calculada con valores recomendados por la IUPAC 2009 [25].

Este trabajo de investigación se divide en cuatro etapas:

Etapas 1: Análisis térmico por DSC

Etapas 2: Calorimetría de combustión

Etapas 3: Análisis termogravimétrico

Etapas 4: Estimación de propiedades termoquímicas.

En los siguientes párrafos se da una descripción de los equipos y las técnicas empleadas en cada una de las etapas mencionadas.

3.3 Análisis térmico

Cuando una muestra de un material es estudiado, una de las pruebas inmediatas es calentarlo. La observación del comportamiento de la muestra y la medición cuantitativa de la energía durante el

calentamiento puede producir una gran cantidad de información de la naturaleza microscópica del material. La Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC, por sus siglas inglés) en 2006 definió el análisis térmico como el estudio de la relación entre la propiedad de una muestra y su temperatura cuando la muestra es calentada o enfriada de manera controlada [26]. Los efectos producidos por la transferencia de energía en forma de calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de masa configuran la base de la termogravimetría (TGA), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo y cuánto de masa pierde o gana una muestra, mientras que el ATD y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico y a menudo es capaz de medir la variación de energía en forma de calor del proceso.

A continuación se describen la técnicas DSC y TGA, sin embargo, entre estas dos se describe la técnica de calorimetría de combustión ya que el orden en que se emplearon experimentalmente fue el siguiente: DSC, Calorimetría de combustión y TGA.

3.3.1 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica cuantitativa que permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y del calor involucrado en el proceso. El fundamento de esta técnica es medir la diferencia en la cantidad de energía en forma de calor entre la muestra y un material de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de calentamiento. En esta técnica se obtienen termogramas con curvas en forma de picos cuyo máximo o mínimo corresponde un proceso endotérmico o exotérmico respectivamente. Este método es extraordinariamente útil para el estudio de procesos inducidos por cambio de temperatura, con él se pueden realizar las siguientes determinaciones [27]:

- > Temperatura de transición vítrea
- > Temperaturas de fusión y ebullición
- > Temperatura y tiempo de cristalización
- > Porcentaje de cristalinidad
- > Entalpías de fusión
- > Entalpías de reacción
- > Capacidad calorífica
- > Pureza
- > Cinéticas de reacción

La técnica DSC puede ser de flujo de calor, de potencia compensada y de barrido modulado. El equipo empleado se basa en el principio de compensación de potencia, por lo tanto a continuación se describe dicho principio de funcionamiento.

a) DSC de compensación de potencia: La característica de este tipo de sistemas es que se mide la potencia que hay que aportar o retirar del sistema para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura. Cada portaceldas cuenta con dos resistencias, un par de ellas asegura que las temperaturas de muestra y referencia se puedan incrementar a velocidad controlada, mientras que el otro par controla que la potencia de entrada en el sistema sea la necesaria para compensar cualquier efecto exotérmico o endotérmico en la muestra, consiguiendo de este modo que ambas temperaturas se mantengan idénticas en todo el intervalo de calentamiento (figura 3). Dicha potencia de entrada en caso de presentarse un fenómeno endotérmico o exotérmico es proporcional a la diferencia de temperatura remanente y se registra en función de la temperatura de referencia o el tiempo (s), visualizándose como una desviación de la línea de base. Finalmente, la integral en el tiempo sobre la potencia de compensación (W) es proporcional a la energía en forma de calor absorbido o emitido por la muestra, por lo que $(\int W dt)$ está relacionado con la energía en forma de calor del fenómeno presentado. Estas desviaciones de la línea de base, tanto en la dirección exotérmica como endotérmica, dependen de la mayor o menor energía que se ha tenido que suministrar a la muestra respecto a la referencia [28].

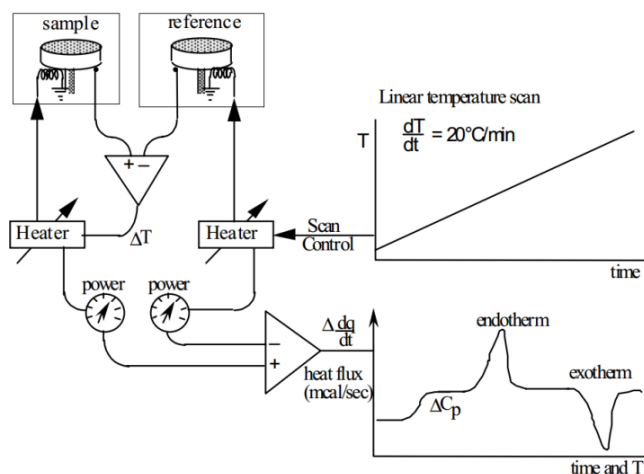


Figura 3. Esquema de un DSC de compensación de potencia. Se escoge la velocidad de barrido de temperatura. Los triángulos son amplificadores que incrementan la diferencia de las dos señales de entrada. La resistencia calefactora de la muestra se ajusta para que la temperatura de ambas celdas sea la misma durante el escaneo.

El equipo utilizado es un DSC7 de Perkin Elmer cuyas especificaciones se muestran en la tabla 2 [29]. Este equipo está acoplado a una interfase TAC7/DX (Thermal Analysis Controller) y ésta a su

vez esta acoplado a una computadora para el registro y análisis de los datos. El horno calorimétrico está conectado a un recirculador RM6 LAUDA el cual contiene una mezcla etilenglicol-agua, este dispositivo permite lograr enfriamientos rápidos (figura 4). El equipo se localiza en el departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN) bajo la supervisión del Dr. Aarón Rojas Aguilar.

Tabla 2. Especificaciones del equipo DSC7 de Perkin Elmer.

Principio de funcionamiento	Compensación de potencia
Tipo de celda	Portaceldas independientes, construidos de una aleación de iridio y platino con resistencias calefactoras y sensores de temperatura
Precisión calorimétrica	$\pm 0.1 \%$
Precisión en temperatura	$\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$
Velocidades de calentamiento y enfriamiento	$0.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en incrementos de $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$
Intervalo de temperatura	$(-170 \text{ a } 600) \text{ }^\circ\text{C}$
Atmósfera	Estática o dinámica y se pueden emplear nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, aire, oxígeno u otro gas inerte no corrosivo
Tipo de muestra	Sólidos, líquidos, polvos, películas o fibras
Masa de las muestras	(0 – 100) mg
Intervalo de potencia	(0.1 a 320) mW



Figura 4. DSC 7 Perkin Elmer de compensación de potencia

3.3.2 Calibración del Calorímetro Diferencial de Barrido

La calibración es un requisito fundamental para cualquier estudio termooanalítico. Se requiere el establecimiento de una relación cuantitativa definida entre el valor indicado por el instrumento de medición y el valor correcto. La calibración de un calorímetro se logra mediante la cuantificación de la señal que se produce cuando se genera una cantidad conocida de energía dentro del sistema. Las condiciones experimentales de la calibración y la medición deben coincidir tan estrechamente como sea posible: no sólo la cantidad de energía a medir debe ser similar, sino también el entorno; la cinética del experimento y el intervalo de temperatura (o la temperatura de un proceso isotérmico) deben estar lo más cerca como sea posible en los dos experimentos: calibración y medición.

Por lo tanto, la calibración se define como un conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de magnitudes indicados por un instrumento o sistema de medición y los correspondientes valores aportados por patrones o materiales de referencia, los cuales deben satisfacer ciertos requisitos [30], por ejemplo: deben ser fáciles de obtener en un estado puro; su entalpía y su temperatura de fusión deben ser perfectamente conocidas; deben ser químicamente estables, no higroscópicos ni volátiles; deben ser de fácil manipulación para la medición y fisiológicamente inocuos. No deben reaccionar con el material del instrumento y no deben sufrir fotorreacciones. En la tabla 3 se muestran materiales de referencia empleados para obtener la constante de calibración de un DSC.

Tabla 3. Materiales de referencia empleados para calibrar un DSC [30].

Material de referencia	Clasificación	$\frac{M}{\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}h}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}}$
Indio	Primario	114.818	429.75	28.6
Estaño	Primario	118.710	505.08	60.4
Galio	Secundario	69.723	302.91	79.9
Bismuto	Secundario	208.9804	544.55	53.8
Zinc	secundario	65.39	692.68	107.4
Aluminio	Secundario	26.9815	933.47	398.1
Nitrato de Sodio	Terciario	84.9947	580	178.0

Para experimentos en los que se requiera conocer con mucha exactitud la temperatura de transición o de cambio de fase de algún compuesto y la energía involucrada en el proceso, es necesario calibrar el equipo en temperatura y en energía. Antes de realizar cualquier experimento en el DSC es necesario realizar un experimento con un material de referencia para establecer perfectamente la

relación entre la respuesta del equipo y un valor exacto de entalpía y temperatura de fusión de una muestra.

Para calcular la constante de calibración de un DSC se emplea la ecuación 1:

$$k = \frac{\Delta_{\text{fus}} H \cdot n}{A_c} \quad (1)$$

Donde A_c es el área bajo la curva (J), n es la cantidad de sustancia del material estándar (mol), $\Delta_{\text{fus}} H$ es la entalpía de fusión del material de referencia ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) y k es la constante de calibración y es adimensional.

Al realizar un experimento de fusión a un material estándar es fácil conocer la constante de calibración k , ya que su entalpía de fusión es perfectamente conocida, se conoce la cantidad de sustancia del material de referencia analizado, y de la curva de fusión que se obtenga experimentalmente se determina el área bajo la curva (figura 5).

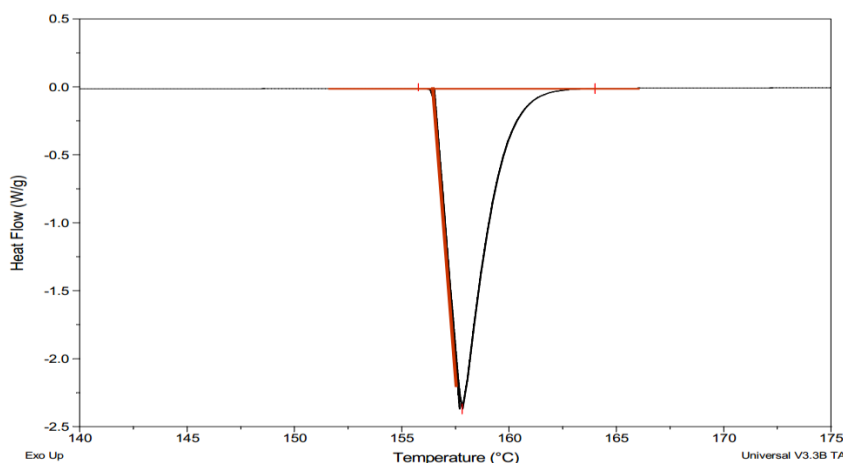


Figura 5. Termograma de fusión de un material de referencia.

3.3.3 Determinación de la entalpía y temperatura de fusión

La entalpía de fusión molar se define como la cantidad de energía necesaria para que un mol de una sustancia sólida que se encuentre en su temperatura de fusión, pase al estado líquido a presión constante. Por medio de la técnica DSC se puede obtener esta magnitud termoquímica para una sustancia, se parte de la premisa de que el área del pico de fusión es proporcional a la entalpía del proceso. Por lo tanto integrando las curvas de fusión con una línea base recta es posible calcular la entalpía de fusión de un compuesto.

La temperatura de fusión es la temperatura a la cual se encuentran en equilibrio las fases sólida y líquida. En un termograma de fusión se considera como la temperatura *onset* del pico de fusión, la cual

se define como la temperatura donde interseca la tangente del pico de fusión con la línea base recta extrapolada. La temperatura *onset* no cambia cuando la temperatura del máximo del pico de fusión se desplaza debido a cambios en la velocidad de calentamiento o preparación de la muestra, por lo tanto, este valor permanece constante y es usado para la comparación de diferentes eventos térmicos [31].

3.3.4 Determinación de la pureza

Antes de realizar un estudio termoquímico es necesario verificar la pureza de la sustancia a analizar, se requiere un alto porcentaje de pureza ya que la presencia de impurezas falseará en alguna medida la propiedad termoquímica determinada.

La determinación de la pureza por DSC parte de la premisa de que la presencia de impurezas en una muestra disminuye su temperatura de fusión respecto a la temperatura de fusión del compuesto puro, obteniéndose termogramas con picos de fusión más anchos y menos intensos como se muestra en figura 6. Este comportamiento se puede explicar por medio de la propiedad coligativa del descenso de la temperatura de congelación.

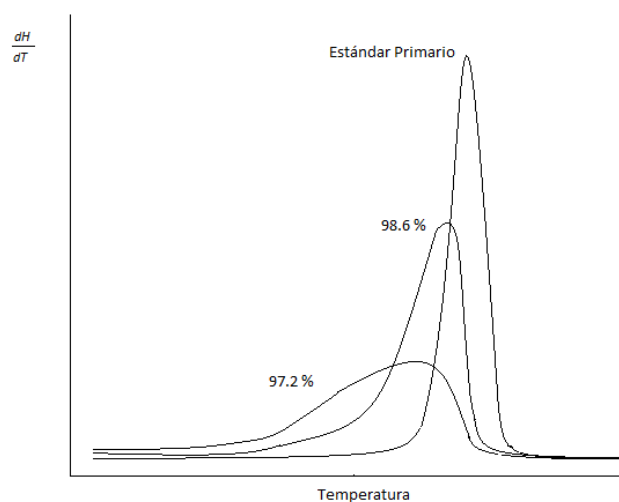


Figura 6. Efecto de la pureza sobre la endoterma de fusión de ácido benzoico. [32]

3.3.5 Descenso de la temperatura de congelación

La adición de un soluto A disminuye el punto de congelación de una disolución. En la figura 7 se presenta el potencial químico de la sustancia A (μ_A) frente a la temperatura (T) para A puro en estado sólido, A puro en estado líquido y A en disolución, a una presión fija de 1 atm. En la temperatura de fusión normal de A puro T_{fus}^* , las fases A(s) y A(l) se encuentran en equilibrio y sus potenciales químicos son iguales; $\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}^*$. Por debajo de T_{fus}^* , el sólido puro A es más estable que el líquido puro A, y $\mu_{A(s)}^* < \mu_{A(l)}^*$, ya que la fase pura más estable es aquella con el valor más bajo de μ . Por encima

de T_{fus}^* , $A(l)$ es más estable que $A(s)$ y $\mu_{A(l)}^* < \mu_{A(s)}^*$. La adición de un soluto a $A(l)$ a T y P constantes siempre reduce μ_A , por lo que $\mu_{A(\text{dis})} < \mu_{A(l)}^*$ a cualquier T , tal como se muestra en la figura 11. Esto hace que la intersección entre las líneas de $A(s)$ y $A(\text{dis})$ aparezca a una T menor que la intersección de las líneas $A(s)$ y $A(l)$. El punto de congelación T_{fus} de la disolución (que aparece cuando $\mu_{A(\text{dis})} = \mu_{A(s)}^*$, dado que se congela únicamente A puro) es, por lo tanto, menor que el punto de congelación T_{fus}^* de $A(l)$ puro. La disminución de μ_A estabiliza la disolución y hace menor la tendencia de A a congelarse, separándose de la disolución [33].

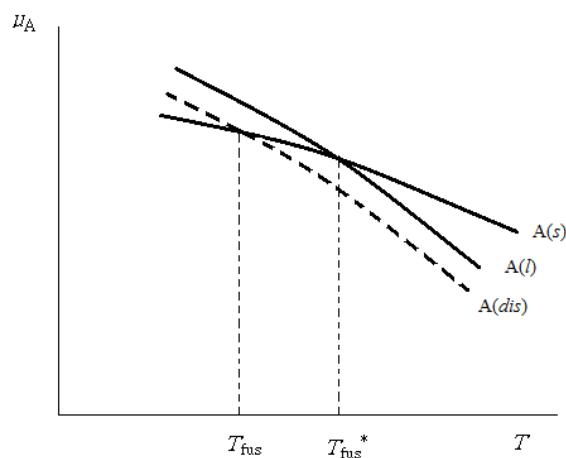


Figura 7. Potencial químico de la sustancia A en función de la temperatura T a p constante para el sólido puro A, el líquido puro A y A en disolución (curva discontinua). La reducción de μ_A ocasionada por la adición de un soluto a $A(l)$ disminuye el punto de congelación desde T_{fus}^* hasta T_{fus} .

En seguida se muestra el cálculo del descenso de la temperatura de congelación en un disolvente A cuando se agrega un soluto B. Supóngase que únicamente la sustancia A pura se congela en la disolución cuando ésta se enfría hasta su temperatura de congelación. La condición de equilibrio en el punto de congelación normal (1atm) es aquella en la que los potenciales químicos del sólido A puro y de la disolución deben ser iguales:

$$\mu_{A(\text{dis})} = \mu_{A(l)}^{\circ} + RT \ln a_A = \mu_{A(l)}^* + RT \ln a_A \quad (2)$$

donde $\mu_{A(l)}^*$ es el potencial químico del líquido A puro y a_A es la actividad de A en la disolución. Igualando $\mu_{A(s)}^*$ con $\mu_{A(\text{dis})}$ en el punto de congelación normal de la disolución T_{fus} ,

$$\mu_{A(s)}^*(T_{\text{fus}}, p) = \mu_{A(\text{dis})}(T_{\text{fus}}, p) \quad (3)$$

se obtiene la ecuación 4.

$$\mu_{A(s)}^*(T_{\text{fus}}, p) = \mu_{A(l)}^*(T_{\text{fus}}, p) + RT_{\text{fus}} \ln a_A \quad (4)$$

donde p es 1 atm, el potencial químico μ^* de una sustancia pura es igual a la energía de Gibbs molar G_m^* , de esta manera se despeja de la ecuación 4 ($\ln a_A$) y se obtiene la ecuación 5.

$$\ln a_A = \frac{G_{m,A(s)}^* - G_{m,A(l)}^*}{RT_{\text{fus}}} = -\frac{\Delta_{\text{fus}} G_{m,A}(T_{\text{fus}})}{RT_{\text{fus}}} \quad (5)$$

donde $\Delta_{\text{fus}} G_{m,A}$ es la energía de Gibbs para la fusión de A, la temperatura de congelación T_{fus} de la disolución es función de la actividad a_A de A en la disolución. Por otra parte podemos considerar que T_{fus} es una variable independiente y tomar a_A como función de T_{fus} . Derivando la ecuación 5 con respecto a T_{fus} a P constante, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{\text{fus}}}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta_{\text{fus}} G_{m,A}}{RT_{\text{fus}}}\right) \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{\text{fus}}}\right)_p = -\left(\frac{T_{\text{fus}} \frac{d}{dT} \Delta_{\text{fus}} G_{m,A} - \Delta_{\text{fus}} G_{m,A} \frac{dT_{\text{fus}}}{dT}}{R T_{\text{fus}}^2}\right)_p \quad (7)$$

Y de relaciones termodinámicas se sabe que $\frac{d \Delta_{\text{fus}} G}{dT} = -\Delta_{\text{fus}} S$, por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{\text{fus}}}\right)_p = -\left(\frac{T_{\text{fus}}(-\Delta_{\text{fus}} S_{m,A}) - \Delta_{\text{fus}} G_{m,A}}{R T_{\text{fus}}^2}\right)_p \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{\text{fus}}}\right)_p = \frac{T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} S_{m,A} + \Delta_{\text{fus}} G_{m,A}}{R T_{\text{fus}}^2} \quad (9)$$

Y se sabe que la energía de Gibbs, la entalpía y la entropía se relacionan con la ecuación: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{\text{fus}}}\right)_p = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R T_{\text{fus}}^2} \quad (10)$$

$$d \ln a_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R T_{\text{fus}}^2} dT_{\text{fus}} \quad (11)$$

donde $\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}$ es la entalpía molar de fusión de la sustancia A pura a T_{fus} y 1 atm. La integración de la ecuación 11 desde el estado inicial 1 al estado final 2 resulta en la ecuación 12:

$$\ln \frac{a_{A,2}}{a_{A,1}} = \int_1^2 \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R T_{\text{fus}}^2} dT_{\text{fus}} \quad (12)$$

Sea el estado 1 la sustancia pura A. Bajo esta consideración la temperatura de fusión del estado 1 es igual a la temperatura de congelación de A puro $T_{\text{fus},1} = T_{\text{fus}}^*$, y $a_{A,1} = 1$, ya que μ_A es igual a μ_A^* cuando $a_{A,1} = 1$.

Sea el estado 2 un estado genérico con actividad $a_{A,2} = a_A$ y $T_{\text{fus},2} = T_{\text{fus}}$. Utilizando la relación $a_A = \gamma_A x_A$, donde γ_A y x_A son el coeficiente de actividad y la fracción molar respectivamente. Con estas relaciones la ecuación 12 se transforma en la ecuación 13.

$$\ln \gamma_A x_A = \int_{T_{\text{fus}}^*}^{T_{\text{fus}}} \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{m,A}}{R T_{\text{fus}}^2} dT \quad (13)$$

donde se ha cambiado la variable de integración de T_{fus} a T . Si existe en la disolución un soluto único B y si B no se encuentra disociado ni asociado, entonces se debe cumplir que $x_A = 1 - x_B$, y utilizando propiedades de los logaritmos se tiene que:

$$\ln \gamma_A x_A = \ln \gamma_A + \ln x_A = \ln \gamma_A + \ln(1 - x_B) \quad (14)$$

El desarrollo en serie de Taylor para $\ln(1 - x_B)$ queda como:

$$\ln(1 - x_B) = -x_B - \frac{x_B^2}{2} - \dots \quad (15)$$

Las teorías mecano-estadísticas [34] de las disoluciones y los datos experimentales demuestran que se puede desarrollar $\ln \gamma_A$ en serie de la siguiente forma:

$$\ln \gamma_A = B_2 x_B^2 + B_3 x_B^3 + \dots \quad (16)$$

Donde los coeficientes B_2 y B_3, \dots son funciones de T y P . Sustituyendo las series 15 y 16 en la ecuación 14 se obtiene:

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B + \left(B_2 - \frac{1}{2}\right) x_B^2 + \dots \quad (17)$$

Particularizando para el caso de disoluciones ideales, x_B es muy pequeño, y los términos x_B^2 y potencias de orden superior en la ecuación 16 son despreciables frente al término $-x_B$. Por lo tanto:

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B \quad \text{disolución diluida ideal} \quad (18)$$

Para una disolución muy diluida, la variación $T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*$ será muy pequeña y T variará muy poco en la integración de la ecuación 13. Por lo tanto, la magnitud de $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}$ solo variará ligeramente, y en una muy buena aproximación, es posible considerarla como constante. Bajo esta consideración y sustituyendo la ecuación 18 en la ecuación 13 se obtiene:

$$-x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}^*} - \frac{1}{T_{\text{fus}}} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}{R} \left(\frac{T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*}{T_{\text{fus}}^* \cdot T_{\text{fus}}} \right) \quad (19)$$

La magnitud $T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*$ es el descenso de la temperatura de congelación ΔT_{fus} :

$$\Delta_{\text{fus}} T \equiv T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^* \quad (20)$$

Como T_{fus} es muy próximo a T_{fus}^* , se puede sustituir $T_{\text{fus}} \cdot T_{\text{fus}}^*$ en la ecuación 19 por $(T_{\text{fus}}^*)^2$ sin cometer error apreciable para disoluciones diluidas ideales, por lo tanto la ecuación 19 queda como:

$$\Delta T_{\text{fus}} = - \frac{x_B R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}} \quad (21)$$

O de manera explícita:

$$T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^* = - \frac{x_B R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}} \quad (22)$$

3.3.6 Equilibrio sólido-líquido en sistemas de dos componentes

Cuando se calienta una muestra de A que contiene una fracción de impurezas de una sustancia B y se cumple la condición que las dos sustancias son miscibles en la fase líquida y completamente inmiscibles en la fase sólida (es decir, forman un sistema eutéctico simple), se puede estudiar su comportamiento por medio de un diagrama de fases sólido-líquido de dos componentes de temperatura contra fracción molar (figura 8).

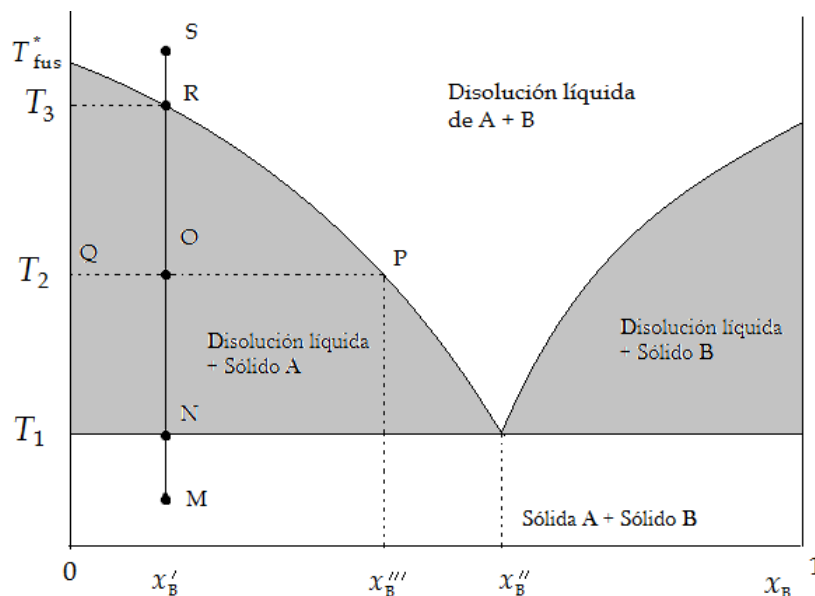


Figura 8. Diagrama de fases sólido líquido cuando existe miscibilidad total en la fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida. p se mantiene constante.

Supóngase que una muestra sólida de composición x_B' es calentada, partimos del punto M, en este punto se tendrá al sólido A y al sólido B. Llegando al punto N inicia el proceso de fusión, el primer líquido que se forma tendrá una composición x_B'' y un sólido de A, la temperatura se mantendrá en el punto N hasta que se haya fundido todo B junto con una cantidad suficiente de A para formar una disolución de composición eutéctica. A continuación si se sigue con el calentamiento, el sólido A restante se funde a lo largo del intervalo de temperaturas desde T_1 hasta T_3 . Para un punto O a una temperatura T_2 que se encuentre entre T_1 y T_3 , se tiene un equilibrio entre una disolución cuya composición viene dada por el punto P como x_B''' y el sólido A cuya composición viene dada por el punto Q, donde $x_B = 0$. Al llegar al punto R a una temperatura T_3 , se tienen en el sistema la última parte del sólido A que se está fundiendo y una disolución de A + B de composición x_B' , y la temperatura se mantendrá en este punto hasta que todo el sólido A se haya fundido. Finalmente, una vez fundido todo A se llega a un punto S donde se tiene una disolución líquida de A+B.

Sólo cuando la muestra de A+B está completamente fundida ($T > T_3$) la fracción molar de B en la disolución líquida es la misma que en la muestra sólida (x'_B). El valor de x'_B es el valor mínimo que x_B alcanza en la disolución líquida. A una temperatura $T_1 < T < T_3$ se cumple que $x_B > x'_B$, y la fracción de B que ha sido fundida F está definida por la ecuación 23:

$$F = \left(\frac{x'_B}{x_B} \right) \quad (23)$$

De la ecuación 23 se despeja x_B y se sustituye en 22 se llega a la ecuación de van't Hoff:

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{x'_B R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}} \frac{1}{F} \quad (24)$$

A partir de la ecuación 24 se observa que al graficar la temperatura de la muestra T_{fus} en función del inverso de la fracción fundida de la muestra se genera una línea recta cuya intersección corresponde a la temperatura de fusión de la muestra pura y su pendiente permite calcular la fracción molar de la impureza. La fracción fundida se evalúa al considerar sólo el área bajo el pico de fusión, esta área se fracciona en áreas parciales donde a cada una de ellas le corresponde una temperatura.

La ecuación de van't Hoff está cimentada en las siguientes condiciones: la muestra no debe tener impurezas mayores al 3 % mol, de esta manera se garantiza que la sustancia A y su impureza formen una disolución líquida que se comporte idealmente y que en fase sólida no formen una disolución, esta condición representada un diagrama de fases se muestra en la figura 9. Un factor también importante a cumplir en la determinación de la pureza por DSC es que la sustancia no debe descomponerse en su temperatura de fusión.

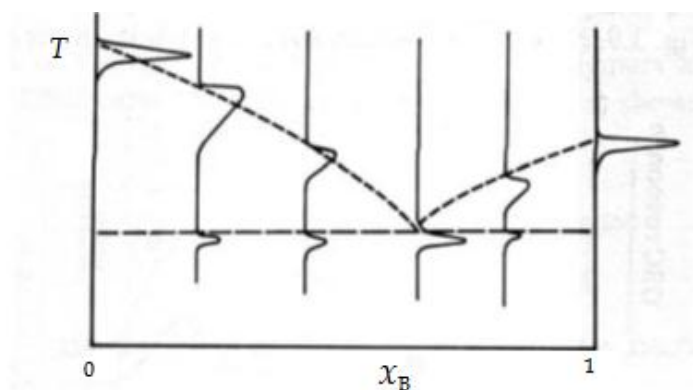


Figura 9. Forma de las endotermas de fusión que se obtienen en cada región de un diagrama de fases eutéctico simple.

3.3.7 Determinación de la capacidad calorífica

Cuando a un sistema se le suministra una cantidad de energía en forma de calor Q , usualmente el sistema incrementa su temperatura T . Se define entonces la capacidad calorífica como el cociente entre la cantidad de calor y el incremento de temperatura que experimenta el sistema, es decir:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (25)$$

Como la cantidad de energía en forma de calor transferido depende del tipo de proceso, se definen a su vez la capacidad calorífica a presión y a volumen constante:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p \quad (26)$$

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v \quad (27)$$

La capacidad calorífica puede interpretarse como la cantidad que indica dificultad que presenta un cuerpo para experimentar cambios de temperatura bajo el suministro de energía en forma de calor: entre más pequeño sea el cambio de temperatura provocado al suministrar energía en forma de calor, mayor será su capacidad calorífica. Es una propiedad macroscópica relacionada con las propiedades microscópicas de las sustancias, y cuyo valor provee información acerca de la estructura molecular de una sustancia y es un parámetro auxiliar importante para llevar a cabo las correcciones al estado estándar de los datos experimentales obtenidos a través de la calorimetría de combustión.

Se han desarrollado varios métodos para la determinación de la capacidad calorífica a presión constante por la técnica DSC, por ejemplo: el procedimiento clásico de los tres pasos, el método absoluto de los dos pasos, el método discontinuo y el método de la temperatura modulada [28]. En este trabajo experimental se emplea el segundo de ellos y a continuación se hará una descripción de éste.

3.3.8 Método absoluto de los dos pasos

En este método se realiza una calibración en energía y una calibración en temperatura usando como material de referencia zafiro sintético ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de alta pureza. Con esta calibración se determina un factor de calibración que depende de la temperatura, $K_\Phi(T)$. Una vez conocido el valor del factor de calibración se realizan dos barridos:

1. Línea base: Se colocan en el portaceldas de muestra y de referencia dos celdas de aluminio vacías y de igual masa, se inicia el método de calentamiento y se registra el flujo de energía en forma de calor de la línea base Φ_0 .

2. Línea de muestra: en la celda de muestra se coloca una cantidad del compuesto a analizar, mientras que la celda de referencia se mantiene vacía. Se repite el calentamiento bajo las mismas condiciones que en la línea base, y el equipo registra el flujo de energía en forma de calor Φ_{muestra} .

La capacidad calorífica puede ser determinada entonces por la ecuación 28:

$$c_{p,\text{muestra}} = \frac{K_{\Phi}(T) \cdot (\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0)}{\beta \cdot m_{\text{muestra}}} \quad (28)$$

donde Φ_0 es el flujo de energía en forma de calor de la línea base; Φ_{muestra} es el flujo de energía en forma de calor de la muestra, β es la velocidad media de calentamiento y m_{muestra} es la masa de la muestra empleada en el experimento. En estos experimentos debe haber flujo constante de un gas inerte.

Un termograma típico obtenido con este procedimiento se muestra en la figura 10.

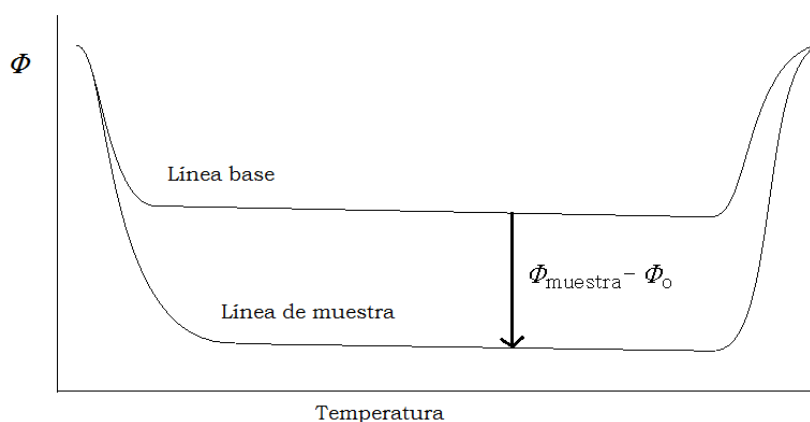


Figura 10. Termograma obtenido por el método de los dos pasos donde se muestran la línea base y de muestra.

3.4 Calorimetría de combustión

La calorimetría de combustión es uno de los métodos ampliamente usados para obtener entalpías de formación de compuestos orgánicos y varios organometálicos [35]. Esta técnica está basada en la reacción de combustión, generalmente en atmósfera de oxígeno, de un compuesto que como consecuencia, sufre la ruptura total de su esqueleto carbonado. La combustión produce cambios de temperatura en el calorímetro, los que se miden en función del tiempo que dura el experimento. Estas

medidas permiten determinar la energía de combustión del compuesto con una precisión del orden de 0.02% [36].

Con excepción de ciertos compuestos binarios, (óxidos principalmente), no es factible la medición de la entalpía de formación de un compuesto a partir de sus elementos, por lo tanto, es necesario determinar la entalpía de una reacción que involucre al compuesto, en la cual las entalpías de formación de los otros reactivos y productos sean perfectamente conocidas, y entonces aplicar la ley de Hess, además dicha reacción debe ser rápida completa y no debe dar lugar a reacciones secundarias. Una de las reacciones que nos ofrece estas características es la reacción de combustión.

La calorimetría de combustión consiste entonces, en la determinación experimental de los cambios de entalpía que están involucrados en la reacción de combustión. Ésta es una de las técnicas más antiguas y más utilizadas por la termoquímica a nivel mundial siendo la principal forma para determinar las entalpías de formación de sustancias puras.

Los métodos empleados para determinar las entalpías estándar de formación involucran observaciones en sistemas a presión constante o a volumen constante obteniendo respectivamente cambios de entalpía (ΔH) o de energía (ΔU). De manera general estos sistemas calorimétricos y particularmente los sistemas de combustión, están formados por tres partes principales: el lugar donde se lleva a cabo la reacción (bomba), la parte donde se transfiere la energía de combustión (fluido térmico) y los alrededores (chaqueta).

Aunque las reacciones llevadas a cabo en un calorímetro son diversas y no se limitan a la reacción de combustión, estos equipos pueden ser clasificados en algunos tipos principales [36] como son adiabáticos, isoperibólicos y de flujo de calor. Los equipos empleados en este trabajo son del tipo isoperibólico:

Calorímetro isoperibólico: Es aquel en el cual la temperatura de la chaqueta se mantiene constante y diferente respecto a la temperatura del recipiente calorimétrico. Ante esta diferencia de temperatura ocurrirá un pequeño intercambio de energía en forma de calor el cual puede ser determinado por un análisis de las curvas de temperatura contra tiempo antes, durante y después que la reacción ocurra.

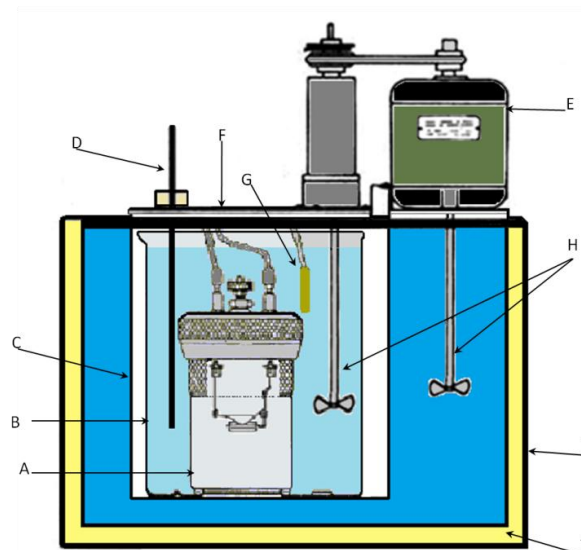
Por otro lado, la reacción de combustión de alguna sustancia se puede llevar a cabo en atmósfera de oxígeno o en atmósfera de flúor, la primera se utiliza para determinar la entalpía de formación de compuestos orgánicos, con la segunda técnica se determina la entalpía de formación de compuestos inorgánicos, por ejemplo algunos derivados de nitruros, óxidos, boruros, carburos, fosfuros y sulfuros, cuyos valores es prácticamente imposible determinar por otros métodos termoquímicos [36]. En este

trabajo se estudian solo compuestos orgánicos por lo que el estudio se enfocará en la reacción de combustión en atmósfera de oxígeno.

Todos los compuestos orgánicos que contengan átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno pueden ser quemados en atmósfera de oxígeno dando como productos de la combustión dióxido de carbono gaseoso y agua líquida. La presencia de nitrógeno en la molécula produce ácido nítrico y para compuestos que presenten azufre se produce ácido sulfúrico acuoso.

En este trabajo se llevó a cabo la reacción de combustión en atmósfera de oxígeno y para ello se emplearon dos calorímetros isoperibólicos: uno de bomba estática y uno de bomba rotatoria. A continuación se describen cada uno de ellos.

3.4.1 Calorímetro de combustión de bomba estática



4

Figura 11. Esquema del calorímetro isoperibólico de bomba estática. **A.** Bomba de combustión Parr 1108; **B.** Cubeta calorimétrica; **C.** Chaqueta calorimétrica; **D.** Termistor Hart Scientific 5610; **E.** Motor para la agitación de 1550 rpm; **F.** Tapa metálica. **G.** Resistencia; **H.** Agitadores; **I.** Espuma de poliuretano; **J.** Caja de madera.

El esquema del calorímetro empleado se muestra en la figura 11. Este sistema calorimétrico consta de una bomba de combustión de doble válvula modelo 1108 de Parr Instrument Company de acero inoxidable con un volumen interno de 0.345 dm^3 . La bomba está colocada en una cubeta de latón con recubrimiento de cromo la cual tiene un volumen interno de 3 L. Esta cubeta es introducida en una chaqueta metálica la cual se encuentra aislada del exterior mediante un recubrimiento de poliuretano y una caja de madera para minimizar la transferencia de energía con los alrededores, esta chaqueta contiene agua a temperatura constante y con agitación continua. El sistema se cierra con una tapa sobre

la cual se encuentra un agitador, un calentador constituido por una resistencia eléctrica y las conexiones necesarias para llevar a cabo la ignición e iniciar la reacción de combustión.

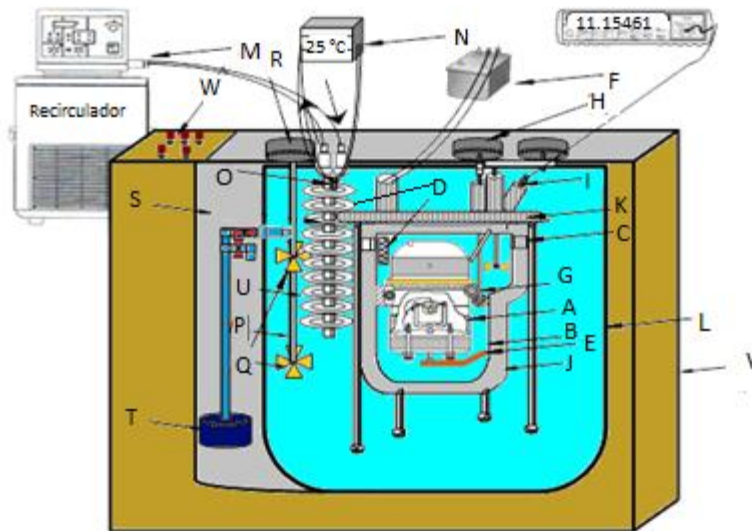
La temperatura de la chaqueta se mantiene constante por medio de un recirculador Lauda RC 20 CS (precisión 0.1 K). El registro de la temperatura se lleva a cabo con un termistor modelo Hart Scientific 5610 calibrado de 0 a 100 °C, el cual se encuentra acoplado a un multímetro digital Agilent HP 34420A que realiza las mediciones de resistencia. Los valores de resistencia eléctrica registrados son transformados a valores de temperatura con el uso de la ecuación de calibración 29.

$$\frac{1}{T} = A_0 + A_1 \ln R + A_2 \ln R^2 + A_3 R^3 \quad (29)$$

donde T es la temperatura en Kelvin, R es la resistencia en Ohms y $A_0 = 1.1470783 \times 10^{-3}$, $A_1 = 2.0286776 \times 10^{-4}$, $A_2 = 3.922035 \times 10^{-6}$, $A_3 = 7.8191371 \times 10^{-9}$ [37].

Finalmente, el multímetro está conectado a una computadora para el registro automático de datos.

3.4.2 Calorímetro de combustión de bomba rotatoria



5

Figura 12. Esquema del calorímetro isoperibólico de combustión de bomba rotatoria. **A.** Bomba de combustión Parr 1004 C; **B.** Cubeta calorimétrica; **C.** Clavijas; **D.** Resistencia; **E.** Placa metálica; **F.** Unidad de ignición; **G.** Engranes; **H.** Motor de 15 rpm; **I.** Termistor Hart Scientific 5610; **J.** Chaqueta calorimétrica; **K.** Tapa; **L.** Tina calorimétrica; **M.** Recirculador Lauda RK 20; **N.** Controlador diferencial Hart Scientific 2200; **O.** Termistor Hart Scientific 5642; **P.** Agitador; **Q.** Propelas; **R.** Motor 1550 rpm; **S.** Baño auxiliar; **T.** Bomba; **U.** Serpentín, **V.** Caja de madera; **W.** Tablero de control.

Un diagrama del calorímetro empleado se muestra en la figura 12. El calorímetro de combustión de bomba rotaria fue construido en el Cinvestav y calibrado en el laboratorio de termoquímica de la BUAP [38], este equipo posee características especiales que lo hacen apto para llevar a cabo en él reacciones de combustión de compuestos que contengan además de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, átomos de azufre o algún halógeno. Estas características especiales son dos principalmente: primero, la bomba tienen un recubrimiento interno de platino y segundo, la bomba puede rotar sobre un eje horizontal y un eje vertical simultáneamente.

El equipo consta de una bomba tipo 1004 C de Parr Instrument Company de acero inoxidable con un recubrimiento interno de platino que proporciona resistencia frente a condiciones fuertemente ácidas. La bomba tiene un volumen interno de 0.348 dm^3 . En la parte media de la bomba se encuentra un cinturón de cremalleras, que junto con los engranes adaptados a la cubeta calorimétrica, permiten su giro libre.

La bomba se introduce en forma invertida en una cubeta calorimétrica, ésta contiene la cantidad de agua mínima necesaria para cubrir por completo la bomba, es de acero inoxidable y en su interior contiene engranes y una palanca de cobre llamada candado, esta última hace contacto con el cabezal de la bomba para cerrar el circuito eléctrico por medio del cual se realiza la descarga eléctrica para iniciar la reacción de combustión.

La cubeta se coloca dentro de una chaqueta calorimétrica, la cual está fija a una caja de madera, de esta forma se aísla al sistema del exterior. La chaqueta contiene agua con agitación constante y su temperatura se mantiene controlada por medio de un recirculador Lauda RK 20. El sistema se cierra con una tapa sobre la cual se encuentran montados un agitador, un calentador constituido por una resistencia eléctrica, y las conexiones necesarias para llevar a cabo la ignición e iniciar la reacción de combustión. El monitoreo de la temperatura se realiza con un termistor Hart Scientific 5610 acoplado a un multímetro digital marca Agilent HP 34420A que realiza las mediciones de resistencia. Los valores de resistencia eléctrica registrados son transformados a valores de temperatura con el uso de la ecuación de calibración 29. El multímetro se encuentra acoplado a una computadora para el registro y análisis de los datos.

3.4.3 Combustión de compuestos azufrados

La calorimetría de combustión de compuestos azufrados involucra características específicas del calorímetro empleado. Inicialmente este tipo de compuestos fueron quemados en calorímetros de bomba estática, sin embargo, se presentaron muchas dificultades, es por eso que se desarrolló la técnica de combustión en bomba rotatoria. A continuación se nombran algunos problemas que se presentarían al realizar la combustión de compuestos azufrados en bomba estática y como por medio de la bomba rotatoria se evitan todos ellos.

a) La conversión cuantitativa del azufre a ion sulfato. Cuando un compuesto azufrado se quema en una atmósfera de oxígeno puro se forma el dióxido y trióxido de azufre, la composición de esta mezcla varía lentamente durante y después de la reacción de combustión. Se debe tener entonces un método que favorezca la conversión cuantitativa de azufre al estado hexavalente durante el proceso. Esta conversión puede ser catalizada por óxidos de nitrógeno: si éstos no están presentes la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 no ocurre y una cantidad significativa de SO_2 estará presente en los productos de combustión. Experimentalmente se ha encontrado que si se deja 1 atm de aire en la bomba se tienen aproximadamente 2.6 % molar de N_2 cuando la presión total es 30 atm de O_2 . Los óxidos de nitrógeno formados durante la combustión se disuelven en la fase líquida de la bomba para producir ácido nítrico y nitroso. La cantidad de ácido nitroso es pequeña y corresponde a una corrección de aproximadamente de 0.4184 J por combustión [39, 40]. La cantidad de óxidos de nitrógeno en la fase gaseosa después de la combustión es insignificante [40]. La cantidad de ácido nítrico es apreciable y corresponde generalmente de (20.92 – 62.76) J por combustión. La acidez total de la solución de la bomba es igual a la suma de la cantidad de ácido sulfúrico calculado por estequiometría de la masa inicial del compuesto, y la cantidad de ácido nítrico encontrado. Se ha encontrado que la acidez total está usualmente entre 99.5 y 100 % del valor esperado [40]. La discrepancia entre el valor calculado y el valor esperado puede deberse probablemente a que alguna cantidad de ácido se consume en el proceso de la combustión, posiblemente por a un ataque corrosivo sobre las partes de la bomba.

b) Homogeneidad de la fase líquida de la bomba. El trióxido de azufre producido por la reacción de combustión se disuelve en el líquido de la bomba para formar ácido sulfúrico, sin embargo, la concentración del ácido no será la misma en diferentes partes de la bomba. La entalpía de disolución del ácido sulfúrico es muy grande y no es una función lineal de la concentración, por lo tanto, variaciones de concentración de ácido en diferentes partes de la bomba puede causar errores significativos. Un método para superar esta dificultad, es el uso de un calorímetro en el que el contenido de la bomba pueda ser agitado después de la combustión y que permita usar una cantidad suficiente de agua para tener una agitación efectiva.

c) Corrección de los datos al estado estándar. A fin de obtener el valor de la energía de combustión estándar, se deben modificar en algunos pasos las correcciones propuestas por Washburn [38], ya que algunas ecuaciones deben cambiar debido a la presencia del azufre. Sin embargo, dichas modificaciones ya fueron realizadas por Hubbard, Scott y Waddington [41].

d) Corrosión. El proceso de combustión forma gases y líquidos corrosivos que pueden atacar a los materiales que constituyen la bomba de combustión. Por lo tanto, el interior de la bomba debe ser recubierto de un material que resista condiciones fuertemente ácidas.

e) Rotación de la bomba de combustión. El calorímetro de bomba rotatoria difiere del calorímetro de bomba estática en los dispositivos adicionales para producir la agitación necesaria del contenido de la bomba. El movimiento aplicado a la bomba debe ser de tal forma que la toda la superficie interna, incluidos los electrodos sean bañados por la fase líquida. La energía en forma de calor debido a la fricción deben ser minimizada, experimentalmente se ha encontrado que la energía liberada en este proceso tienen una magnitud del orden de 1.2 J por experimento [39].

El tiempo que transcurre entre la ignición de la sustancia y el inicio de la rotación debe ser suficientemente largo como para asegurar la combustión completa de la sustancia. Se recomienda que el tiempo de inicio de rotación corresponda a aproximadamente el 60% del total del incremento de temperatura.

3.4.4 Termograma del experimento de combustión

Cuando se lleva a cabo un experimento de combustión en un calorímetro isoperibólico, la energía liberada en la reacción ocasiona que exista un incremento de la temperatura del agua que rodea a la bomba calorimétrica. Es precisamente el agua que rodea a la bomba, el medio a través del cual se registra la variación de la temperatura antes, durante y después de la reacción de combustión. Al graficar los datos de temperatura como función del tiempo se obtiene un termograma, como el que se muestra en la figura 13.

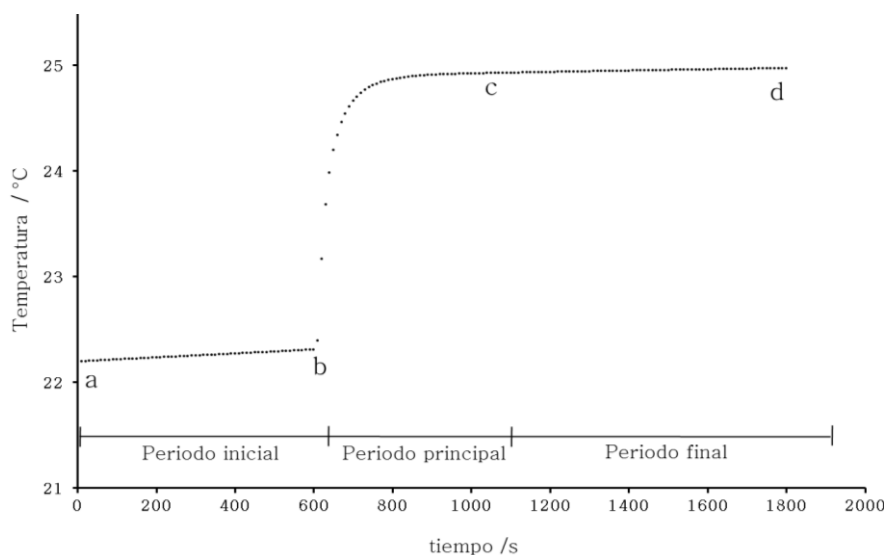


Figura 13. Termograma característico de la reacción de combustión.

El termograma mostrado en la figura 13 consta de tres periodos

⌚ **Periodo inicial a→b:** en este periodo el incremento de temperatura se debe a la agitación, al autocalentamiento del sensor de medición y a la fuga térmica, es decir, a la transferencia de energía entre el calorímetro y los alrededores.

⌚ **Periodo principal b→c:** en esta etapa el incremento de temperatura se debe principalmente a la reacción de combustión dentro de la bomba.

⌚ **Periodo final c→d:** el incremento de temperatura se debe a los mismos efectos que se presentan en el periodo inicial. La pendiente de este periodo generalmente es menor que la pendiente del periodo inicial debido a que la diferencia entre la temperatura al interior del calorímetro y la temperatura de la chaqueta es menor a la diferencia que existe en el periodo inicial.

Para determinar el incremento de temperatura debido solamente a la reacción de combustión, es necesario eliminar la contribución asociada a procesos como la agitación, la fuga térmica y el autocalentamiento del termistor. El método que se utiliza es el método de Regnault – Pfaundler [42, 43], y que se describe en el anexo 1.

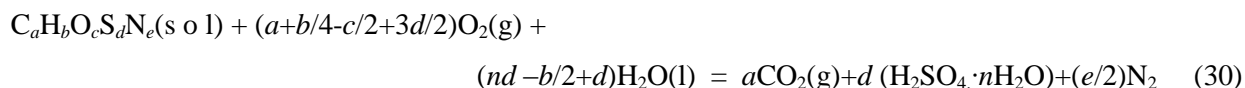
3.4.5 Reducción de la energía de combustión al estado estándar

Los valores de todas las propiedades termoquímicas reportadas en la literatura se relacionan con los procesos de combustión idealizados, es decir, los reactivos y productos se encuentran en su estado estándar y a una temperatura de 298.15 K, sin embargo, en la práctica la reacción de combustión no puede llevarse a cabo en esas condiciones, ya que la combustión completa de una sustancia sólo se lleva a cabo si se tiene un exceso de oxígeno gaseoso a presiones superiores a 2.5 MPa, además, la reacción no se lleva a cabo en condiciones isotérmicas ya que la temperatura de los reactivos y la de los productos es diferente; por lo que es de esperarse que la energía de combustión involucrada en el proceso real difiera de la energía para la reacción de combustión bajo condiciones estándar. Este hecho fue enfatizado por Washburn en 1933 en su artículo llamado “Standard States for Bomb Calorimetry” [44] en él, Washburn muestra a detalle la serie de correcciones que deben ser aplicadas a los datos de la bomba calorimétrica para obtener valores de cambios de energía interna estándar; a esta serie de correcciones se les denomina “Correcciones de Washburn” o también “Reducción de Washburn”. Este tratamiento se aplicó inicialmente a la combustión de compuestos que contenían solamente carbono, hidrógeno y oxígeno y referido a la temperatura de 20 °C.

Años después, en 1951 Prosen [45] extendió las Correcciones de Washburn para aplicarla a compuestos que tuvieran en su estructura carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. En 1953 Hubbard, Scott y Waddington [41] tomaron como base el trabajo hecho por Washburn y desarrollaron una

metodología que involucraba a compuestos que tuvieran átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno, y azufre, dicho tratamiento fue referido a la temperatura de 25 °C.

De manera general, en la bomba calorimétrica se introduce la sustancia a analizar cuya fórmula general es $C_aH_bO_cS_dN_e$, una cantidad de oxígeno en exceso, nitrógeno y agua. Se lleva a cabo la reacción de combustión produciendo dióxido de carbono, agua y ácido sulfúrico y/o ácido nítrico y ácido nitroso. La variable que se mide experimentalmente es el incremento de temperatura del medio que rodea a la bomba, este incremento se relaciona por medio de la constante de calibración del calorímetro con la energía liberada en forma de calor por el proceso. La energía liberada es igual al descenso de energía interna del contenido de la bomba de un estado 1 antes de la reacción a un estado 2 después de la reacción. Al final, la cantidad que se desea conocer es el cambio de energía interna para la reacción de combustión idealizada. Ésta se define como la reacción isotérmica a una temperatura dada T_h (generalmente $T_h = 298.15$ K) de una unidad de sustancia en estado estándar con una cantidad de oxígeno gaseoso puro y la cantidad necesaria de agua líquida pura, ambas sustancia en su estado estándar; para producir la cantidad estequiométrica de dióxido de carbono puro, una solución acuosa de ácido sulfúrico y/o una cantidad de nitrógeno gaseoso en su estado estándar, a una concentración determinada. La ecuación general de la reacción es:



El cambio de energía interna asociado con este proceso es llamado “energía de la reacción de combustión idealizada” $\Delta_c U^\circ$. La reacción de combustión es considerada de tal manera como si ocurriera en una serie de procesos, uno de los cuales es el proceso real de la bomba y los restantes son procesos o rutas teóricas.

El primer proceso inicia con la sustancia, el oxígeno gaseoso en exceso, el nitrógeno y el agua, todos en sus estados estándar y a una temperatura T_h .

El segundo proceso es colocarlos dentro de bomba y establecer un equilibrio a 298.15 K. Se tienen entonces tres fases;

1. Fase sólida o líquida: la sustancia pura
2. Fase gaseosa: oxígeno, nitrógeno y vapor de agua
3. Fase líquida: agua saturada con oxígeno y nitrógeno disueltos.

El proceso tres consiste en llevar el contenido inicial de la bomba de su estado de equilibrio a T_h a su estado de equilibrio a la temperatura inicial T_i del proceso real de la bomba.

En cuarto lugar continúa el proceso real de la bomba, en el cual se lleva a cabo la reacción de combustión, donde el contenido inicial real de la bomba se convierte a su estado final real, la temperatura se incrementa de la temperatura inicial T_i hasta la temperatura final T_f . Se tienen entonces dos fases:

1. Fase gaseosa: oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua.
2. Fase líquida: solución acuosa de ácido sulfúrico, nítrico y ácido nitroso saturado con oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno disueltos.

El quinto proceso consiste en llevar dicho contenido final de la bomba desde su estado de equilibrio a la temperatura T_f a su estado de equilibrio a la temperatura T_h .

Finalmente, en el sexto proceso los ácidos nítrico y nitroso se descomponen en oxígeno, nitrógeno y agua. El oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno son removidos de la bomba y se llevan individualmente a sus estados estándar a la temperatura T_h ; el agua y el ácido sulfúrico se remueven de la bomba como una solución acuosa de ácido sulfúrico a una presión de 1 bar y esta solución se ajusta a una concentración determinada para la adición isotérmica o remoción de agua líquida en su estado estándar y a la temperatura T_h . Si el compuesto sólo tiene nitrógeno, en lugar de ácido sulfúrico, se remueven de la bomba los ácidos nítrico y nitroso y se llevan al estado estándar a la temperatura T_h .

El cambio neto de esta serie de procesos es justamente la reacción de combustión idealizada. La suma de los cambios de energía interna para todos los procesos es por lo tanto la energía de la reacción de combustión idealizada $\Delta_c U^\circ$.

El proceso real de la bomba junto con los procesos 3 y 5, constituyen el proceso isotérmico de la bomba (figura 14). El cambio de energía interna de los procesos 2 y 7 son las correcciones de Washburn, la suma de las cuales al cambio de energía interna para el proceso isotérmico de la bomba da la cantidad deseada. $\Delta_c U^\circ$. El cálculo de las correcciones de Washburn consiste en conocer el cambio de la energía interna de dichos procesos teóricos. La ruta seguida se representa mejor en la figura 14. El cálculo de la energía de combustión estándar por medio del proceso descrito se fundamenta en el principio de que la energía es una función de estado, es decir, la variación de energía al pasar de un estado inicial a un estado final no depende de la trayectoria seguida.

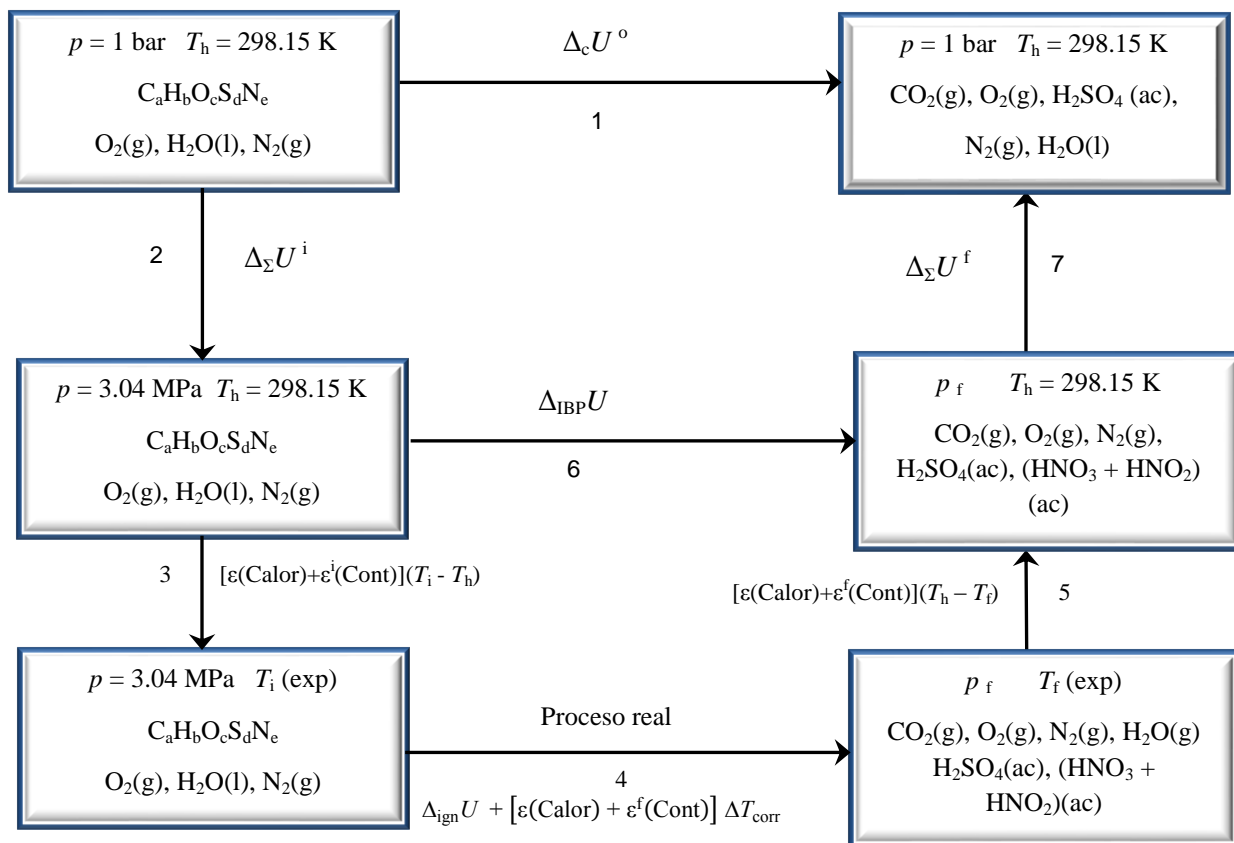


Figura 14. Rutas teóricas planteadas para obtener el valor de $\Delta_c U^\circ$.

Los estados estándar son definidos de la siguiente manera:

- ▶ Para el oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono, la sustancia pura en el estado de gas ideal a la presión de 10^5 Pa .
- ▶ Para la sustancia, el material en un estado termodinámico definido (sólido o líquido) bajo una presión de 10^5 Pa .
- ▶ Para el agua, el líquido puro bajo una presión de 10^5 Pa .
- ▶ Para la solución de ácido sulfúrico, el líquido a una concentración definida bajo la presión de 10^5 Pa .

En el análisis se presentan todas las correcciones que deben ser aplicadas a los datos experimentales, tanto correcciones calorimétricas, termoquímicas y por supuesto las de Washburn. Se considera un tratamiento completo y riguroso de todas las variables y factores involucrados, donde la única limitante es la precisión alcanzable experimentalmente. El tratamiento consta de 100 pasos:

- ▶ Del 1 al 67: se describen los estados inicial y final del proceso isotérmico de la bomba.
- ▶ Del 68 al 80: se describen los factores energéticos y datos calorimétricos.

► Del 81 al 100: se describen los cambios en la energía interna.

Un análisis detallado de cada paso se muestra en el anexo 2.

Uno de los pasos fundamentales es el cálculo de la energía del proceso isotérmico de la bomba $\Delta_{IBP}U$, el cual es representado por el proceso número 6 de la figura 14. Al ser la energía una función de estado, ésta se puede calcular al trazar una ruta teórica, en este caso se propone seguir la ruta formada por los procesos 3, 4 y 5. En el proceso 3 la temperatura del sistema cambia de T_h a T_i . En el proceso 4 ocurre la reacción real dentro de la bomba y la temperatura del sistema incrementa de T_i a T_f . En el proceso 5 la temperatura del sistema cambia de T_f a T_h . Este paso lleva al sistema al estado final en el proceso isotérmico de la bomba. El cambio de energía para cada proceso está representado en la figura 14; por lo tanto, el cambio de energía para el proceso isotérmico de la bomba es la suma de los cambios de energía de los procesos 3, 4 y 5, esta suma se presenta en la ecuación 31:

$$\Delta_{IBP}U = \varepsilon(\text{Calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \varepsilon^i(\text{Cont})(T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{Cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta_{\text{ign}}U \quad (31)$$

donde $\varepsilon(\text{Calor})$ es el equivalente calorimétrico, $\varepsilon^i(\text{Cont})$ y $\varepsilon^f(\text{Cont})$ son los equivalentes del contenido de la bomba en los estados inicial y final de la bomba respectivamente, T_i y T_f son las temperaturas inicial y final del experimento de combustión respectivamente, ΔT_{corr} es el término de corrección de la temperatura, $\Delta_{\text{ign}}U$ es la energía suministrada para la ignición.

Una vez conocido el valor del cambio de energía del proceso isotérmico (proceso 6 en la figura 14), es posible calcular el valor de la energía de combustión estándar $\Delta_c U^\circ$ siguiendo la ruta teórica formada por los pasos 2, 6 y 7, la ecuación 32 representa esta ruta.

$$m\Delta_c u^\circ(T_h = 298.15 \text{ K}) = \Delta_{IBP}U + \Delta_\Sigma U^i + \Delta_\Sigma U^f = \Delta_{IBP}U + \Delta_\Sigma U \quad (32)$$

donde $\Delta_\Sigma U^i$ y $\Delta_\Sigma U^f$ es la corrección en los estados inicial y final de la bomba y $\Delta_\Sigma U$ representa la suma de estos dos términos.

Del valor obtenido con la ecuación 32 sólo falta descontar la contribución energética de los materiales que intervinieron en el experimento de combustión, por ejemplo, algodón, polietileno, vaselina, etc. Para el caso de los compuestos que contengan nitrógeno se debe considerar la contribución por la energía de descomposición del ácido nítrico. Por lo tanto la ecuación 32 se transforma en la ecuación 33.

$$m\Delta_c u^\circ(298.15 \text{ K}) = \Delta_{IBP}U + \Delta_\Sigma U - m\Delta_c u^\circ(\text{algodón}) - m\Delta_c u^\circ(\text{polietileno}) - m\Delta_c u^\circ(\text{parafina}) + \Delta_{\text{dec}}U^\circ(\text{HNO}_3) \quad (33)$$

3.5 Análisis Termogravimétrico

La termogravimetría se define como la técnica en la cual se mide la variación de la masa de una muestra como función del tiempo o la temperatura mientras se somete dicha muestra a un incremento de temperatura controlado bajo una atmósfera específica. Una característica fundamental de la TGA es que solo permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa tales como descomposición, sublimación, vaporización, reducción, desorción, adsorción, etc.

Los métodos térmicos a menudo requieren análisis complementarios mediante otras técnicas para una comprensión completa de los fenómenos que ocurren cuando se calienta una sustancia. Uno de los métodos más utilizados de manera simultánea con la TGA es la técnica DSC (TGA/DSC). Los productos desprendidos de un análisis termogravimétricos pueden analizarse mediante cualquier método analítico, por ejemplo: cromatografía de gases, espectroscopía infrarroja o espectrometría de masas.

La técnica TGA/DSC, debida a su naturaleza complementaria, permite estudiar procesos que lleven asociada una variación en la masa de la muestra y a la vez estudia la variación energética que involucra el proceso. Para realizar estas mediciones se deben controlar algunas variables experimentales, las cuales se dividen en factores instrumentales y factores relacionados con la muestra:

Factores instrumentales:

- Portamuestras: el material del crisol puede influir en la transferencia de energía en forma de calor debido a la diferente conductividad térmica o por medio de una reacción química; los materiales más utilizados son Pt, alúmina y aluminio. La geometría del crisol también es importante, ya que un crisol ancho y poco profundo permite una rápida difusión de los gases reactantes hacia la muestra y una rápida difusión de los gases producidos lejos de la misma, mientras que un crisol estrecho y profundo dificulta estos procesos.
- Velocidad de calentamiento: los experimentos de análisis térmico se realizan desde 0 hasta $100 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, sin embargo, las velocidades típicas son $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. La transferencia de energía en forma de calor entre la fuente y la muestra y la referencia no es instantánea, depende de la conducción, convección y radiación dentro del horno calorimétrico, hay entonces un retraso térmico que será mayor cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento.
- La atmósfera: los gases más utilizados son nitrógeno, aire, dióxido de carbono y helio, la atmósfera puede ser estática o dinámica. El efecto de la atmósfera puede deberse a la diferente conductividad térmica de los gases o a la influencia en una reacción química.

Factores relacionados con la muestra:

- Los materiales con una densidad de empaquetamiento baja tienen huecos que reducen la conductividad térmica de las muestras.
- Un tamaño de partícula bajo permite un empaquetamiento más denso y por tanto una conductividad térmica mayor.

El equipo utilizado en este trabajo fue un equipo simultáneo TGA/DSC modelo SDT Q600 de TA Instruments cuyas especificaciones se muestran en la tabla 4 [46].

Tabla 4. Especificaciones del equipo SDT Q600 de TA Instruments

Diseño del sistema	Balanza horizontal
Diseño de la balanza	Doble viga
Capacidad de muestra	200 mg
Sensibilidad de la balanza	0.1 μg
Intervalo de temperatura	De temperatura ambiente hasta 1500 $^{\circ}\text{C}$
Velocidad de calentamiento (ambiente–1000 $^{\circ}\text{C}$)	(0.1 a 100) $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
Velocidad de calentamiento (ambiente–1500 $^{\circ}\text{C}$)	(0.1 a 25) $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
Termopares	Platino/Platino–Rodio
Precisión calorimétrica	$\pm 2 \%$
Vacío	Hasta 7 Pa

El diseño del horno calorimétrico y de la balanza de doble viga se muestra en la figura 15. Este equipo (figura 16) se encuentra ubicado en el departamento de Química del CINVESTAV-IPN, bajo la supervisión del Dr. Aarón Rojas Aguilar.

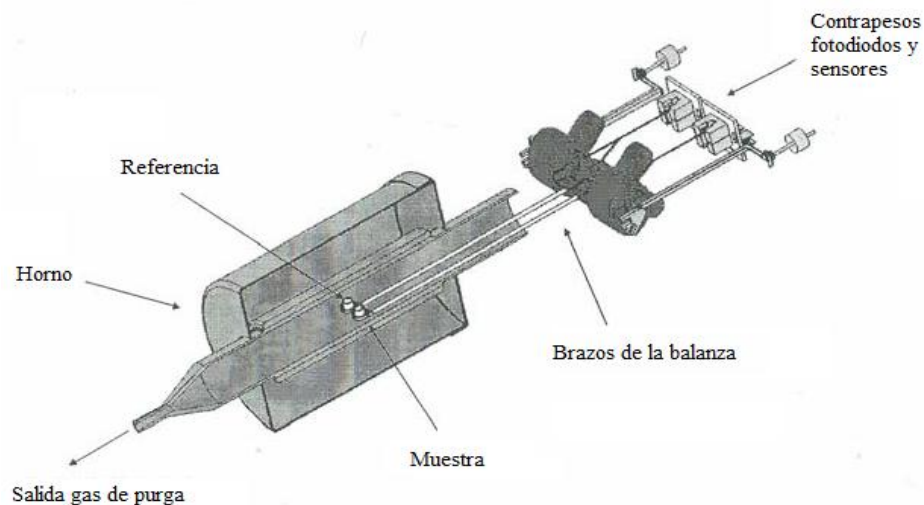


Figura 15. Esquema del horno calorimétrico y de la balanza de doble viga del SDT Q600 de TA Instruments.



Figura 16. Equipo simultáneo TGA/DSC modelo SDT Q600 de TA Instruments.

3.5.1 Calibración del equipo TGA/DSC SDT Q600

En la sección de calibración del equipo DSC 7 se subrayó la importancia de calibrar el equipo bajo las condiciones en las que se realizan los experimentos. La calibración solo puede ser ignorada cuando no se requiere un control de temperatura y energía o cambios de masa exactos, es decir cuando solo se requieren resultados cualitativos. Sin embargo, el análisis que se plantea en los objetivos requiere datos exactos, por lo que antes de realizar cualquier medición es necesario calibrar el equipo. El equipo SDT Q600 puede ser calibrado en las siguientes parámetros: en masa, en flujo de calor, en temperatura, en línea base, en operación de doble muestra.

Calibración en masa: El valor de una masa que se utiliza como estándar es único y no depende del valor de una constante física, sin embargo, dicha constante física se involucra cuando se realiza la conversión de masa a peso, y por lo tanto se debe tener en cuenta la fuerza de atracción gravitacional terrestre. Tales cambios son bastante pequeños, sin embargo, la inestabilidad atribuible al mecanismo de la balanza y la electrónica asociada puede ser significativa, además, las vibraciones y alteraciones aerodinámicas generan ruido aleatorio evidente en el termograma resultante.

Se requiere una masa estándar para calibrar el proceso de pesaje en diferentes altitudes y latitudes. Por lo tanto con la calibración en masa el equipo establece con exactitud la relación entre la masa estándar y la masa medida en el intervalo de trabajo.

Calibración en flujo de calor: La calibración en flujo de calor se basa en el análisis de la capacidad calorífica de zafiro en el intervalo de trabajo, para ello se requieren tres barridos experimentales: dos barridos para generar la curva de flujo de calor y otro barrido para refinar la calibración por medio de la determinación de la constante de celda empleando como estándar zinc metálico.

Calibración en temperatura: La calibración en temperatura se requiere en experimentos en los cuales se requiere conocer la temperatura de transición de algún proceso con exactitud. Para esta calibración se requieren analizar metales de alta pureza cuya temperatura de fusión sea perfectamente conocida (estándar primario). De esta manera el equipo establece la relación entre el valor exacto y el valor medido.

Calibración en línea base: Esta calibración no es necesaria cuando se va a usar el equipo en la forma DSC–TGA ya que los datos se corrigen con la línea base obtenida en la calibración de flujo de calor.

Calibración en operación de doble muestra: Esta calibración se emplea cuando los dos portaceldas se utilizan para dos muestras simultáneamente.

3.5.2 Termoquímica de cambio de fase

En termoquímica, usualmente se trata con moléculas en fase gaseosa a fin de estudiar la estabilidad intrínseca de las moléculas, es decir, en ausencia de las interacciones propias de su red cristalina, de las interacciones intermoleculares en fase líquida o debidas a la solvatación. Por lo tanto, la determinación de la entalpía de vaporización o de la entalpía de sublimación es una etapa esencial en el

cálculo de la entalpía de formación en fase gaseosa. La entalpía de sublimación puede ser obtenida por combinación de la entalpía de vaporización y de la entalpía de fusión (ecuación 34).

$$\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(T) = \Delta_{\text{fus}}H_m^\circ(T) + \Delta_{\text{vap}}H_m^\circ(T) \quad (34)$$

La entalpía de sublimación es un parámetro empleado para estudiar el empaquetamiento molecular en la fase sólida y el polimorfismo, y las entalpías de vaporización proveen información sobre las interacciones intermoleculares presentes en las fase líquida.

Las técnicas y procedimientos para determinar las entalpías de vaporización o sublimación se clasifican en a) técnicas isotérmicas directas, y b) técnicas indirectas. En los primeros se utilizan calorímetros para medir directamente la energía asociada al cambio de fase. En los métodos indirectos, se realiza la medición de alguna propiedad que sea proporcional a la presión de vapor. En este trabajo se usó una técnica indirecta, la cual se describe a continuación.

3.5.3 Determinación de la presión de vapor por TGA

Cuando un líquido o un sólido puro se encuentran en equilibrio con su vapor, la presión ejercida por el vapor sobre el líquido o el sólido se denomina presión de vapor. La regla de las fases de Gibbs ($L = C - F + 2$, donde L es el número de variables intensivas independientes necesarias para especificar el estado del sistema, C es el número de componentes del sistema y F es el número de fases presentes) establece que la presión de vapor de un líquido puro es función única de la temperatura de saturación.

La relación de la presión de vapor de un líquido o de un sólido se relaciona con la temperatura por medio de la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta H_m}{T\Delta V} \quad (35)$$

donde p es la presión de vapor a la temperatura T , ΔH_m es la entalpía molar involucrada en el cambio de fase, y ΔV es la variación del volumen molar en la transición de fase.

En un equilibrio de fases entre un gas y un líquido o entre un gas y un sólido, el volumen molar del gas es mucho mayor que el volumen molar del líquido o del sólido, a menos que T esté cercana a la temperatura crítica, en cuyo caso las densidades del líquido y del vapor son semejantes (condiciones ortobáricas). Por lo tanto, ΔV tomará el valor del volumen del gas $V_{\text{m,gas}}$, y si el gas se comporta idealmente se cumple $V_{\text{m,gas}} = RT/p$, donde R es la constante universal de los gases. De esta forma la ecuación 35 se transforma en la ecuación de Clausius–Clapeyron:

$$\ln p = C - \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (36)$$

En el análisis termogravimétrico la propiedad medible y que es proporcional a la presión de vapor, es la velocidad de pérdida de masa. Esto se puede demostrar por medio de la ecuación de Langmuir:

$$\frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{A} = p\gamma \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (37)$$

donde $\frac{dm}{dt}$ es la velocidad de pérdida de masa a la temperatura T , A es el área en que la muestra está expuesta al proceso de sublimación o de vaporización, p es la presión de vapor de la sustancia, M es la masa molar, R es la constante universal de los gases, y γ es la constante de vaporización, la cual debe ser muy cercana a la unidad en condiciones de vacío o cuando se analizan compuestos de alta masa molar. La expresión 37 se puede agrupar como se muestra enseguida:

$$p = k v \quad (38)$$

donde $k = (2\pi R)^{1/2}/\gamma$ y $v = (1/A)(dm/dt)(T/M)^{1/2}$.

El coeficiente de vaporización se determina por medida de la pérdida de masa de una sustancia cuyas presiones de vapor sean conocidas en el mismo intervalo de temperatura en que se analicen los compuestos a estudiar. Por lo tanto, experimentalmente se obtiene (dm/dt) a una temperatura T , estos valores se sustituyen para calcular v , y conocidos los valores de p a la misma temperatura T se grafica p vs v obteniéndose una línea recta cuya pendiente corresponderá al valor de k .

Conocido el valor del coeficiente de vaporización k , se realizan los experimentos de pérdida de masa de los compuestos: se registran los experimentos de pérdida de masa de los compuesto a la temperatura T , estos valores se sustituyen para calcular v , y conocido el valor de k , se obtiene p a diferentes temperaturas T , y por medio de la ecuación de Clausius–Clapeyron se grafica $\ln p$ contra $1/T$, de lo cual se obtiene una línea recta cuya pendiente corresponde al término $-(\Delta H_m/R)$.

3.6 Métodos de estimación de propiedades termoquímicas

El estudio de procesos químicos, físicos o biológicos requiere del conocimiento de algunas propiedades físicas y químicas de las sustancias que estén involucradas, ya sean compuestos puros o mezclas o que se encuentren en alguna fase particularmente. Sin embargo, no siempre es posible encontrar los valores experimentales correspondientes a dichas propiedades en la literatura especializada

y en algunos casos, tampoco es práctico medirlas; por lo que se recurre como herramienta inmediata a los métodos de estimación.

Los métodos de contribución de grupo (MCG) son los más utilizados para la estimación de propiedades termodinámicas de compuestos puros. En estos métodos se relaciona la estructura molecular con las propiedades termoquímicas, cada sustancia es considerada como la unión de grupos definidos convenientemente, cada uno de ellos se les asigna un determinado valor, el cual es su aportación o contribución a una propiedad termoquímica particular.

La suposición básica de los MCG es que un grupo estructural se comporta de manera idéntica sin importar en que molécula aparezca, aunque tal suposición no es estrictamente cierta, ya que el entorno en el que aparece en una molécula no es idéntico en cualquier otra, por ejemplo en este método los isómeros son indistinguibles.

Debido a esta desventaja, los MCG han sufrido mejoras, por ejemplo, Benson [47] propuso un MCG relacionado con el tipo de grupos funcionales, es decir, la agrupación particular de átomos en un entorno influenciado por otros átomos. También propuso que la estructura molecular de un compuesto se considera como un conjunto de dos tipos de grupos: los grupos funcionales simples, o de primer orden, y grupos funcionales que interactúan con grupos de primer orden formando bloques, o de segundo orden.

Existen otros métodos de estimación que no consideran a la molécula como un conjunto de grupos, sino que, que se basan en parámetros moleculares no aditivos, entre los que se pueden mencionar: la cohesión y el volumen molecular, posibles interacciones por puente de hidrógeno y factores geométricos [48–51]. También se han desarrollado metodologías combinadas para estimar propiedades termodinámicas, empleando MCG y parámetros moleculares no aditivos [52].

De esta manera, por medio de estos métodos se pueden obtener de manera fácil y rápida estimaciones de alguna propiedad sin demasiados requerimientos experimentales o computacionales y han demostrado tener un valor significativo ya que son una buena aproximación al valor exacto.

3.6.1 Estimación de temperatura y entalpía de fusión

Existen diversos métodos para estimar la temperatura y entalpía de fusión, entre los que se pueden mencionar los propuestos por Simamora–Yalkowsky [53] y Jain-Yang–Yalkowsky [54].

Método de Simamora y Yalkowsky. La termodinámica de transición de la fase sólida a líquida puede ser descrita por la ecuación 39.

$$\Delta_{\text{fus}}G = \Delta_{\text{fus}}H - T_{\text{fus}}\Delta_{\text{fus}}S \quad (39)$$

Donde $\Delta_{\text{fus}}G$ es la energía de Gibbs de fusión, $\Delta_{\text{fus}}H$ es la entalpía de fusión, T_{fus} es la temperatura de fusión y $\Delta_{\text{fus}}S$ es la entropía de fusión. La energía de Gibbs de fusión es igual a cero a la temperatura de fusión, ya que el sistema está en equilibrio. Por lo tanto la temperatura de fusión depende de la entalpía y entropía de fusión, como se muestra en la ecuación 40.

$$T_{\text{fus}} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}S} \quad (40)$$

La entropía de fusión de moléculas aromáticas puede ser calculada por la modificación de la regla de Walden propuesta por Dannenfelser et al. [55]. La regla modificada de Walden (ecuación 41) utiliza simetría rotacional de las moléculas (σ), la cual se define como el número de orientaciones de la molécula que son indistinguibles de alguna posición de referencia (hay que identificar si la molécula tiene algún elemento de simetría además de la identidad E que la dejen indistinguible a la original).

$$\Delta_{\text{fus}}S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 56.5 - R \ln(\sigma) \quad (41)$$

donde R es la constante universal de los gases. Se asume que las entalpías de fusión de los compuestos orgánicos dependen de las interacciones entre varios fragmentos moleculares y son por lo tanto, igual a la suma de los valores de los descriptores moleculares, éstos representan el valor del fragmento molecular y factores de corrección de sus interacciones (ecuación 42).

$$\Delta_{\text{fus}}H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = \sum n_i m_i \quad (42)$$

donde n_i es el número de veces que el descriptor molecular i aparece en el compuesto y m_i es la contribución del descriptor a la entalpía de fusión. Combinando las ecuaciones 41 y 42 en la ecuación 40 se obtiene la ecuación 43.

$$T_{\text{fus}} = \frac{\sum n_i m_i}{56.5 - 19.1 \log(\sigma)} \quad (43)$$

Simamora y Yalkowsky analizaron 1600 compuestos aplicando una regresión múltiple, obteniendo una desviación estándar de 37.45 K y un valor de $r = 0.9957$.

Método de Jain-Yang-Yalkowsky. Se fundamenta en el mismo principio que el método del Simamora-Yalkowsky, en el cual la temperatura de fusión se estima con la ecuación 40 y la entalpía de fusión es la sumatoria de las contribuciones de los descriptores moleculares (ecuación 42), solo que los descriptores m_i toma valores diferentes al método de Simamora-Yalkowsky. Por otro lado, la ecuación para estimar la entropía de fusión sufre una modificación. Se sabe que la entropía de fusión de una molécula orgánica es la suma de las entropías posicional, rotacional y conformacional; durante la fusión, la entropía total de fusión consiste principalmente de los componentes rotacional y conformacional, ya que el cambio de entropía posicional es insignificante debido a un cambio muy pequeño en el volumen (10–15 %). Dannenfelser y Yalkowsky [56] encontraron dos parámetros moleculares no aditivos que se relacionan directamente con las entropías rotacional y conformacional. La entropía rotacional se relaciona con el número de simetría rotacional (σ), mientras que la entropía conformacional se relaciona con el número de flexibilidad molecular (Φ). Por lo tanto la entropía total de fusión puede ser calculada con la siguiente ecuación semiempírica propuesta por Dannenfelser y Yalkowsky:

$$\Delta_{\text{fus}}S/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = C - R \ln(\sigma) + R \ln \Phi \quad (44)$$

donde σ representa el número de posiciones en las cuales una molécula puede ser rotada de tal manera que dichas posiciones sean idénticas a una posición de referencia y Φ representa la flexibilidad molecular y C es un valor constante igual a 50. La flexibilidad molecular es una función exponencial que se calcula con la ecuación 45.

$$\Phi = 2.435^{\text{SP3} + 0.5 \text{SP2} + 0.5 \text{RING} - 1} \quad (45)$$

donde SP3 representa el número de átomos de configuración sp^3 que no formen parte de un anillo y que sean terminales, tales como CH_2 , CH , C , NH , N , O y S ; SP2 es el número de átomos de configuración sp^2 que no formen parte de un anillo y que no sean terminales tales como $=\text{CH}$, $=\text{C}$, $=\text{N}$ y $\text{C}=\text{O}$; y RING representa el número de sistemas de anillos aromáticos solos o fusionados. Para compuestos cíclicos alifáticos tales como el ciclopentano y el ciclohexano, la flexibilidad se estima con la ecuación 46.

$$\Phi = 2.435^{\text{SP3} + 0.5 \text{SP2} - 3} \quad (46)$$

donde SP3 y SP2 son el número de átomos de configuración sp^3 y sp^2 en el anillo alifático, respectivamente. La temperatura de fusión puede ser estimada con la ecuación 47.

$$T_{\text{fus}} = \frac{\sum n_i m_i}{50 - R \ln(\sigma) + R \ln(\Phi)} \quad (47)$$

Jain, Yang y Yalkowsky estudiaron 1215 compuestos orgánicos por medio de un análisis de regresión lineal múltiple y reportaron un valor de $R^2 = 0.977$ y un error estándar de 2.76 K.

3.6.2 Estimación de entalpía de formación en fase condensada y fase gaseosa y capacidad calorífica a 298.15 K

La mayor parte de los métodos para estimar propiedades termodinámicas se fundamentan en el principio de aditividad de grupos de segundo orden, método propuesto originalmente por Benson y colaboradores en 1958 [57], el cual se aplica para estimar propiedades termodinámicas de compuestos orgánicos en fase gaseosa. A partir de entonces se han desarrollado otras metodologías las cuales han disminuido su error con respecto al valor experimental y han sido extendidas para estimar las propiedades termodinámicas de compuestos orgánicos en fase condensada. Entre las metodologías para estimar dichas propiedades se encuentran las de Domalski–Hearing [58], Salmon–Dalmazzone [59] y Cohen [60]. En este trabajo solo se hace mención de los datos de Domalski-Hearing.

Método de Domalski-Hearing. Se fundamenta en el principio de aditividad de grupos de segundo orden, con este método se pueden estimar propiedades termodinámicas como: entalpía de formación estándar, capacidad calorífica y entropía estándar a 298.15 K. También se pueden estimar propiedades auxiliares como entropía de formación, energía de Gibbs de formación y la constante de equilibrio.

La clase de compuestos cuyas propiedades se pueden estimar con esta metodología son compuestos orgánicos en fase sólida, líquida y gaseosa en cuyas estructuras se encuentren elementos como carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, flúor, cloro, bromo y yodo.

Domalski y Hearing analizaron un total de 1512 compuestos, y realizaron 3700 comparaciones con compuestos cuyas propiedades fueron determinadas experimentalmente obteniendo para la entalpía de formación un error de $\pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en el 67% de los casos, para la capacidad calorífica un error de $\pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en el 80% de los casos y para la entropía un error de $\pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en el 76 % de los casos.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Calorimetría diferencial de barrido

4.1.1 Calibración del DSC7

El equipo DSC7 se calibró empleando como material de referencia indio de alta pureza. El procedimiento se describe a continuación: se coloca en el portaceldas de referencia una celda de aluminio vacía y cerrada herméticamente, en el portaceldas de muestra se coloca una celda de aluminio la cual contiene una cierta cantidad del metal Indio en su interior. A continuación se cierra el bloque de aluminio donde se alojan los portaceldas. El software del equipo cuenta con una opción para hacer calentamientos rápidos y mantener el portaceldas a dicha temperatura. Por medio de esta opción se aplica un calentamiento rápido hasta 152 °C y se espera que el flujo de energía en forma de calor se estabilice en aproximadamente 20 mW. Se aplica entonces un método de calentamiento de 152.00 °C a 160.00 °C a una velocidad de 1 °C·min⁻¹. Terminado el experimento se analiza el termograma de fusión obtenido y se calculan los valores de temperatura y entalpía de fusión del indio. Dichos valores deben estar lo menos desviados de aquellos recomendados en la literatura (tabla 3); si se presenta mucha desviación se deben realizar más experimentos bajo las mismas condiciones hasta que los valores experimentales se aproximen a los valores recomendados. Los valores obtenidos en cada experimento se deben cargar en el equipo como datos de calibración antes de iniciar el siguiente experimento. Todos los experimentos realizados se llevan a cabo bajo una atmósfera dinámica de nitrógeno cuyo flujo es 20 cm³·min⁻¹. Una vez que se han obtenido y cargado los datos de temperatura y entalpía de fusión adecuados se dice que el equipo ha quedado calibrado en temperatura y energía.

4.1.2 Determinación de la pureza, temperatura y entalpía de fusión

Las muestras de los compuestos fueron suministradas por Sigma-Aldrich Co. las purezas reportadas por el fabricante fueron: ácido benzofuran-2-carboxílico (ABF2C) 99%, ácido indol-2-carboxílico (AI2C) 98%, ácido benzotiofen-2-carboxílico (ABT2C) 98% y 2-acetilbenzofurano (2ABF) 99%. Las purezas ofrecidas por el fabricante fueron corroboradas por un primer análisis por DSC. El ABF2C y 2ABF se usaron sin purificación adicional. Se intentó purificar el AI2C por dos recristalizaciones sucesivas en etanol grado HPLC, sin embargo, no se logró mejorar la pureza, por lo tanto, se llevó a cabo la purificación mediante dos sublimaciones sucesivas. Un análisis por DSC a la muestra sublimada mostró una pureza superior al 99.60 %. El ABT2C se purificó por dos recristalizaciones sucesivas en etanol grado HPLC, la pureza de la muestra obtenida fue verificada por DSC y fue superior a 99.90 %

El procedimiento que se siguió fue el siguiente: en una balanza Mettler Toledo UMX2 (precisión ± 0.1 µg) y usando una celda de aluminio se pesaron de 1 a 5 mg de la sustancia a analizar, la

celda se cerró herméticamente. Esta celda se colocó en el portaceldas de muestra, mientras que en el portaceldas de referencia se dispone una celda de aluminio vacía y cerrada herméticamente, se cierra el horno calorimétrico y se inicia el método de calentamiento programado, dicho método debe abarcar la temperatura de fusión del compuesto en un intervalo aproximadamente en ± 10 K (tabla 5). El experimento se lleva a cabo en una atmósfera dinámica de nitrógeno (flujo = $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

Tabla 5. Métodos de calentamiento empleados para el análisis de los compuestos por DSC.

Compuesto	<u>Temperatura inicial</u> K	<u>Rampa de calentamiento</u> $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	<u>Temperatura final</u> K
ABF2C	458.15	1	478.15
AI2C	468.15	1	490.15
ABT2C	508.15	1	527.15
2ABF	329.15	1	349.15

Al finalizar el experimento se obtiene un termograma con un pico de fusión el cual es analizado por el programa *Pyris* del equipo DSC7 para obtener la pureza, temperatura y entalpía de fusión.

4.1.3 Determinación de la capacidad calorífica

La capacidad calorífica de los cuatro compuestos estudiados se determinó por el método absoluto de los dos pasos, utilizando un equipo DSC7. El procedimiento se describe a continuación:

Para determinar el factor de calibración $K_{\Phi}(T)$, se debe correr una línea base colocando en el portaceldas de muestra y de referencia dos celdas de aluminio vacías, el método de calentamiento para esta línea es el siguiente:

- ⌚ Periodo isotérmico por 1 min a 288.15 K.
- ⌚ Calentamiento de 288.15 K a 308.15 K a una velocidad de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.
- ⌚ Periodo isotérmico de 1 min a 308.15 K.

A continuación se coloca una celda con aproximadamente 10 mg de zafiro sintético y se aplica el mismo método de calentamiento que el utilizado en la obtención de la línea base. Con las dos líneas obtenidas se calcula la capacidad calorífica a 298.15 K, el valor obtenido se relaciona con el valor de capacidad calorífica recomendado por medio de la ecuación 48:

$$K_{\Phi} = \frac{C_p(\text{recomendado}, T)}{C_p(\text{medido}, T)} \quad (48)$$

El valor de C_p recomendado para el zafiro a 298.15 K es $79.01 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [30]. A continuación el valor obtenido de K_Φ se guarda y se aplica en el software; dicho valor se toma como referencia para calcular el valor de la entalpía de fusión de Indio que se obtendría si se empleara esta nueva constante de calibración, para ello se emplea la ecuación 50:

$$K_\Phi = \frac{\Delta_{\text{fus}}H(\text{recomendado})}{\Delta_{\text{fus}}H(\text{medido}, T)} \quad (49)$$

$$\Delta_{\text{fus}}H(\text{medido}, T) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H(\text{recomendado})}{K_\Phi} \quad (50)$$

El valor de entalpía de fusión obtenido con la ecuación 50 debe ser lo más parecido posible al valor recomendado. El valor de la entalpía de fusión recomendado es $28.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [30]. Si el valor estuviera muy desviado se deben correr tantas líneas de zafiro hasta cumplir la condición anterior.

Una vez elegida y cargada la constante de calibración K_Φ , se colocan en la celda de muestra de 6 a 8 mg de compuesto, esta celda se cierra herméticamente y se coloca en el portaceldas de muestra, enseguida se aplica el mismo método de calentamiento que fue empleado para la obtención de la línea base. Al finalizar se analizan los termogramas obtenidos con el programa *Pyris* para obtener la capacidad calorífica en el intervalo deseado. Se preparan y se corren tantas celdas con muestra como sea necesario.

4.2 Calorimetría de combustión

4.2.1 Calibración del calorímetro de combustión

Antes de iniciar los experimentos de combustión de los compuestos de estudio es necesario realizar la calibración de los calorímetros empleados (de bomba estática y de bomba rotatoria). Con la calibración se encuentra la relación entre la energía transferida en el sistema en el proceso de combustión y el incremento de temperatura asociado al mismo. Esta relación se plasma en la determinación de una constante llamada equivalente calorimétrico $\varepsilon(\text{calor})$.

El equivalente calorimétrico de los equipos se determinó por medio de experimentos de combustión de muestras de ácido benzoico certificado por el National Institute of Standards and Technology (NIST) cuyo valor de energía de combustión en condiciones de certificado es $\Delta_c u^\circ = -(26\,434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [61]. El valor de dicha constante fue determinado por medio de la ecuación 51 que se deriva de la ecuación 31:

$$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) = \Delta_{\text{IBP}}U - \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) - \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta_{\text{ign}}U \quad (51)$$

Y el valor del ΔU_{IBP} , que se calcula como:

$$\Delta U_{IBP} = m\Delta_c u(\text{ácido benzoico}) + m\Delta_c u(\text{algodón}) \quad (52)$$

donde $\Delta T_c = T_f - T_i - \Delta T_{corr}$ es el incremento de temperatura corregido y los demás términos tienen el mismo significado que en la ecuación 31.

4.2.2 Experimentos de combustión de compuestos de estudio

Una vez calibrado el equipo se procedió a realizar los experimentos de combustión, los ácidos benfurano e indol-2-carboxílicos y el 2-acetilbenzofurano se analizaron en el calorímetro de bomba estática, el ácido benzotiofen-2-carboxílico se analizó en el calorímetro de bomba rotatoria; dichos experimentos en cada bomba siguen una metodología similar, sin embargo, cada una tiene sus propias particularidades; en seguida se resumen el procedimiento que se sigue al realizar un experimento de combustión.

El crisol de cada bomba (para la bomba rotatoria incluye el arillo) y un de hilo de platino de 5 cm se exponen a fuego directo con ayuda de un mechero de Fisher durante 5 minutos. Se pesa aproximadamente 1 g de compuesto en forma de pastilla en una balanza Sartorius ME 215S (precisión ± 0.01 mg) y se determinan las masas de cada uno de los materiales que participan en el proceso de combustión: los hilos de platino y algodón, el crisol y la pastilla del compuesto. Este proceso se llevó a cabo en la balanza Sartorius ME 215S. A estos valores se aplica corrección de masa [62] por el efecto del empuje del aire (Ver anexo 3). Enseguida se amarran convenientemente los hilos de algodón y de platino a los electrodos del cabezal de cada bomba para cerrar el circuito eléctrico; se coloca una cantidad agua desionizada en el interior de cada bomba: 1 y 10 cm³ para las bombas estática y rotatoria respectivamente. Se purga la bomba estática con el fin de desplazar el aire atmosférico haciendo pasar oxígeno de alta pureza (Air liquide 99.999%) a través de la válvula de entrada y se deja escapar por la válvula de salida en un proceso continuo durante 5 min. La bomba rotatoria no es purgada. A continuación cada bomba se llena con oxígeno de alta pureza a una presión de 3.04 MPa; cada bomba se coloca dentro de su cubeta calorimétrica respectiva a las cuales se les agrega una cierta cantidad de agua destilada: 2000 g a una temperatura de 295.85 K a la cubeta que contiene la bomba estática y 2700 g a una temperatura de 295.35 K a la cubeta que contiene la bomba rotatoria, la cantidad de agua se mide en un balanza Sartorius BP 12000 S (precisión de ± 0.1 g). Posteriormente, cada cubeta se coloca dentro de la chaqueta calorimétrica respectiva las cuales contienen agua circulante a una temperatura constante de 298.15 K; se llevan a cabo las conexiones del agitador, de la resistencia y de la unidad de ignición, por último se sumerge un termistor en el agua que rodea a la bomba, finalmente se deja estabilizar el sistema por 50 minutos.

Transcurrido el periodo de estabilización, se empiezan a registrar los datos de temperatura, a la lectura número 60 se suministra la energía de ignición para dar inicio a la reacción de combustión y a la lectura 180 se da por finalizado el experimento. En el caso del calorímetro de bomba rotatoria se da rotación a la bomba en la lectura 84 y se mantiene así el resto del experimento. Se ajusta la temperatura de inicio de tal manera que la temperatura final sea lo más cercana a 298.15 K.

Para el caso de la combustión del AI2C y del ABT2C se recupera la solución acuosa, el agua proveniente del lavado interno de ésta y de su cabezal. La solución obtenida mediante este proceso se transfiere a un matraz y se afora a un volumen de 100 cm³. La acidez se determina volumétricamente por titulación con una solución de hidróxido de sodio (previamente estandarizada) a una concentración de 0.00844 M y 0.04666 M respectivamente. La cantidad de ácido nítrico para el caso de la combustión del ABT2C se calcula a partir de la diferencia entre la acidez total y la cantidad de ácido sulfúrico calculado teóricamente por la cantidad de muestra, tomando como base las reacciones de combustión idealizadas. Para finalizar, se hace un análisis del termograma obtenido, se calcula el incremento de temperatura corregido y se aplican las correcciones de Washburn a los datos experimentales para obtener la energía de combustión en estado estándar.

4.3 Análisis termogravimétrico

4.3.1 Calibración del equipo SDT Q600

El equipo SDT Q600 se calibró en tres parámetros: en masa, en flujo de calor y en temperatura; a continuación se describe el procedimiento para cada una de éstas.

Calibración en masa: La calibración en masa involucra dos barridos, el primero de ellos se lleva a cabo con los portaceldas de muestra y de referencia vacíos; en el segundo barrido se colocan en los portaceldas de muestra y de referencia las masas estándar de 315.1664 mg y 309.0875 mg respectivamente. Los dos barridos se llevan a cabo desde 298.15 K hasta 773.15 K, a la velocidad de 10 K·min⁻¹ y con un flujo de nitrógeno de 100.00 cm³·min⁻¹. Obtenidas las dos líneas, las cuales deben ser lo más horizontal posible y con una señal de masa continua, es decir, sin fluctuaciones pronunciadas, se guardan y se cargan los datos. El equipo debe estar en modo calibración.

Calibración en flujo de calor: En esta calibración se llevan a cabo tres barridos para obtener tres líneas: la línea base, la línea de zafiro y la línea de zinc. Las dos primeras se deben llevar a cabo con el equipo en modo calibración, la tercera se lleva a cabo en modo estándar.

a) *Línea base:* En los portaceldas de muestra y referencia se colocan de manera concéntrica una celda de platino respectivamente, las cuales fueron perfectamente lavadas y expuestas a fuego directo

durante 3 min. Se carga el método de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 301.15 K hasta 773.15 K, con un flujo de nitrógeno de $100.00 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ y se da inicio al experimento.

b) Línea de zafiro: Una vez concluido el barrido de la línea base con el equipo a la temperatura ambiente, se retira la celda de muestra y se coloca en ella una muestra de zafiro de masa = 62.1965 mg, se coloca nuevamente en el portaceldas de muestra, se cierra el horno del sistema termogravimétrico y se carga el mismo método y flujo de nitrógeno aplicados a la línea base, se da inicio al experimento y se deja enfriar el equipo.

Obtenidas las dos líneas se analizan en el intervalo de temperatura de 303.65 K hasta 764.05 K y se calcula el valor de la capacidad calorífica del zafiro, estos valores deben estar cercanos a los valores reportados en la literatura. Terminado el análisis se aceptan y se guardan los resultados. Finalmente se retira el zafiro de la celda de muestra, ésta se lava y se expone a fuego directo durante 3 min, se coloca nuevamente en el portaceldas de muestra, se cierra el horno y se tara.

c) Línea de zinc: Se coloca una cantidad de zinc de masa = 7.2040 mg, se coloca en el portaceldas de muestras, se cierra el horno y se carga el siguiente método: calentamiento rápido hasta 523.15 K y equilibrio, seguido de un barrido de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 773.15 K. En los datos de entrada se introduce un valor de 1 para la constante de celda y se especifica al zinc como muestra. Se aplica un flujo de nitrógeno de $100.00 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ y se inicia el experimento.

Finalizado el experimento se analiza el termograma y se obtiene la entalpía de fusión del zinc. Este valor se compara con el reportado en la literatura ($107.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [30]) para obtener una nueva constante de calibración por medio de la siguiente ecuación:

$$K = \frac{\Delta_{\text{fus}}h \text{ (recomendada)}}{\Delta_{\text{fus}}h \text{ (experimental)}} \quad (53)$$

La nueva constante de calibración se carga en el equipo, y debe ser lo más cercana a 1, de lo contrario se obtiene una nueva línea de zinc y se calcula una nueva constante de calibración. Este proceso se repite hasta obtener un valor de la constante muy cercano a la unidad.

Calibración en temperatura: Para la calibración en temperatura se utiliza Indio como material de referencia. Se sigue el siguiente procedimiento: se lava perfectamente la celda de platino correspondiente a la muestra y se expone a fuego directo durante 3 min, enseguida se coloca en el portaceldas de muestra y se tara la balanza, a continuación se retira del portaceldas y se deposita en ella

una muestra de Indio de masa aproximada de 6.4 mg. Se coloca en el portaceldas respectivo, se cierra el horno calorimétrico y se carga el método: calentamiento rápido hasta 373.15 K seguido de un barrido de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 479.15 K con un flujo de nitrógeno de $100.00 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Se inicia el experimento y al finalizar se analiza la endoterma obtenida para determinar la temperatura de fusión del Indio, este valor debe estar lo más cercano al valor reportado en la literatura. Terminado el análisis se aceptan y se guardan los resultados.

4.3.2 Determinación del coeficiente de vaporización k

El coeficiente de vaporización k fue determinado por medidas termogravimétricas de un material de referencia cuyas presiones de vapor son conocidas en el mismo intervalo de temperatura en que se realizaron las mediciones de los compuestos estudiados. Para el caso del ABF2C, AI2C y ABT2C se utilizó pireno y para el caso del 2ABF se utilizó fenantreno. Las purezas del pireno y del fenantreno fueron determinadas por DSC, obteniéndose 0.9968 ± 0.0001 y 0.9995 ± 0.0001 respectivamente.

En los experimentos termogravimétricos se realizaron al menos tres barridos con cada material de referencia. Se aplicó a una velocidad de calentamiento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 303.15 K hasta 623.15 K para el pireno y la misma velocidad de 303.15 K hasta 523.15 K para el fenantreno. La masa de la muestra en ambos casos fue de aproximadamente 10 mg por experimento y un flujo de nitrógeno de $100.00 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.3 Experimentos termogravimétricos de los compuestos estudiados

Los experimentos de pérdida de masa de los compuestos ABF2C, AI2C, ABT2C y 2ABF se llevaron a cabo con el mismo procedimiento y bajo las mismas condiciones en las que se efectuaron los experimentos de pireno y fenantreno respectivamente. El procedimiento aplicado es el siguiente: se lava y se expone a fuego directo durante 3 min una celda de platino, ésta se coloca en el portaceldas de muestra, mientras que en el portaceldas de referencia se coloca una celda de platino vacía, ambas de manera concéntrica respecto a su portaceldas. Se cierra el horno y se tara la balanza, enseguida se retira la celda de muestra y se depositan en ella aproximadamente 10 mg de compuesto, la celda se coloca nuevamente en el portaceldas de muestra, se cierra el horno termogravimétrico, se carga el método de calentamiento: para el ABF2C, AI2C y ABT2C el mismo método que el empleado con el pireno y para el 2ABF el mismo método que el empleado para el fenantreno. Todos los experimentos se llevan a cabo bajo un flujo de nitrógeno de $100.00 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Se realizan al menos tres experimentos termogravimétricos para cada compuesto.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Calorimetría diferencial de barrido

5.1.1 Calibración del equipo dsc

Los valores de temperatura y entalpía de fusión del Indio obtenidos en los experimentos de calibración en el equipo DSC7, los valores recomendados [30] y el porcentaje de error se muestran en la tabla 6. De esta tabla se observa que el equipo reproduce los valores recomendados, ya que el porcentaje de error es pequeño.

Tabla 6. Valores experimentales y recomendados de la temperatura y la entalpía de fusión del Indio.

	Valor experimental	Valor recomendado	% error
T_{fus} (Indio) / K	429.782	429.75	0.01
$\Delta_{\text{fus}}H$ (Indio) / J·g ⁻¹	28.523	28.6	0.27

5.1.2 Determinación de la pureza, la temperatura y la entalpía de fusión

Se corroboró la pureza de las muestras proporcionadas por el proveedor, para el ABF2C y 2ABF en un primer análisis se obtuvieron purezas superiores al 99.6 %, por lo que no fue necesaria una purificación adicional para los experimentos subsecuentes. Los termogramas de estos dos compuestos se muestran en las figuras 17 y 18.

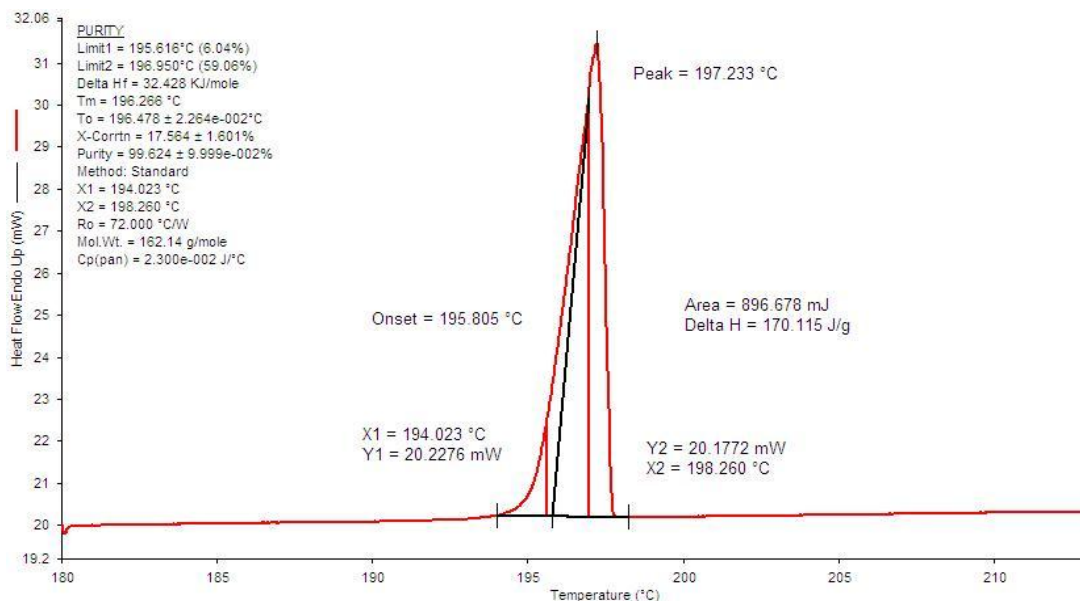


Figura 17. Termograma de fusión del ABF2C determinado en el equipo DSC7.

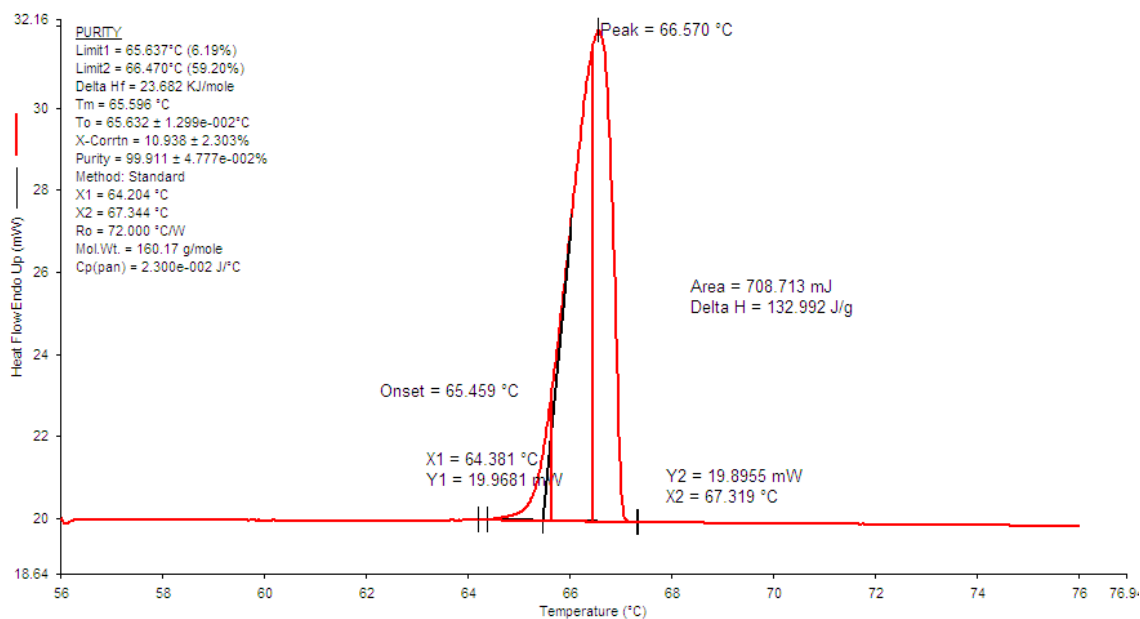


Figura 18. Termograma de fusión del 2ABF determinado en el equipo DSC7.

En el termograma de fusión del AI2C de la muestra proporcionada por el proveedor se obtuvo una pureza de 99.00 %, de la muestra recristalizada en etanol se obtuvo prácticamente el mismo valor, sin embargo, con la muestra sublimada la pureza aumentó un 0.60 %; los termogramas obtenidos se muestran en las figuras 19 y 20.

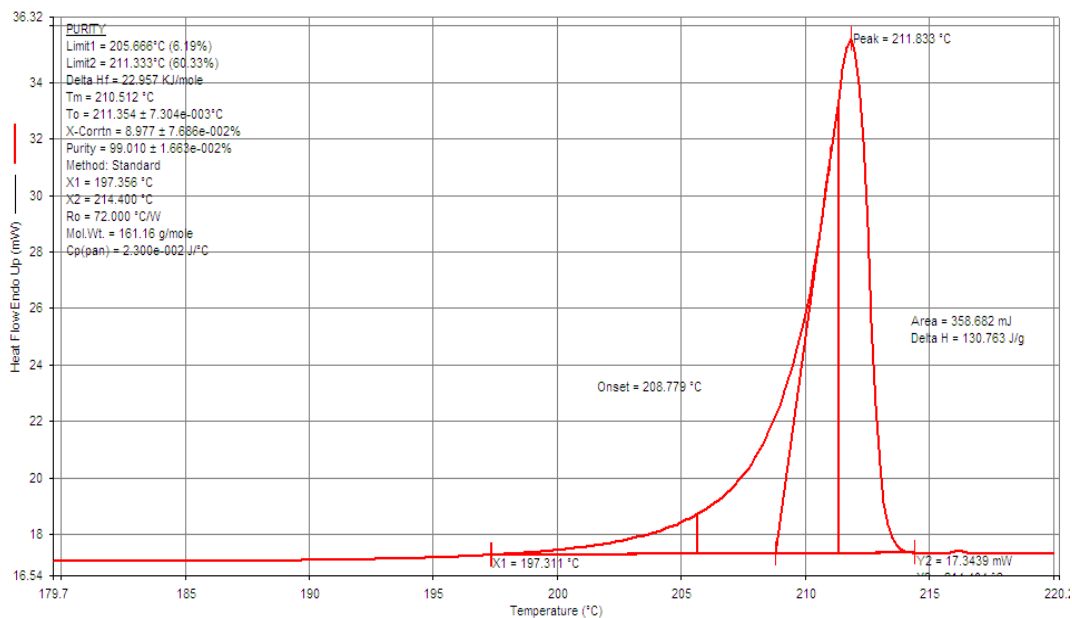


Figura 19. Termograma de fusión del AI2C de una muestra proporcionada por el proveedor.

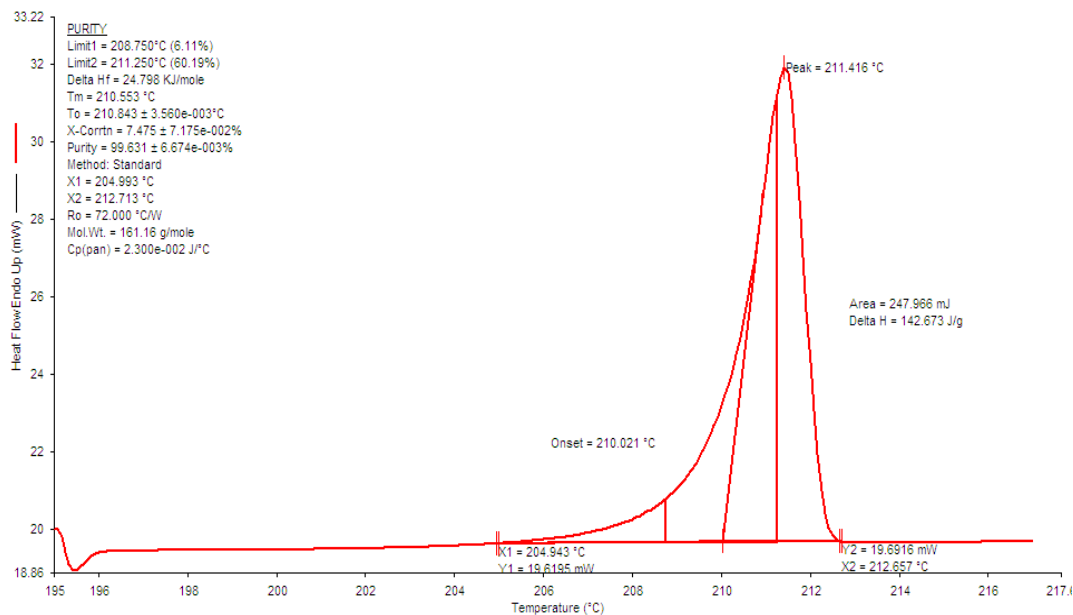


Figura 20. Termograma de fusión del Al₂C de una muestra sublimada dos veces.

El ABT₂C se purificó por recristalización en etanol, logrando una pureza superior al 99.90 %. Con las muestras purificadas se realizaron los análisis subsiguientes. El termograma obtenido tras la purificación se muestra en la figura 21.

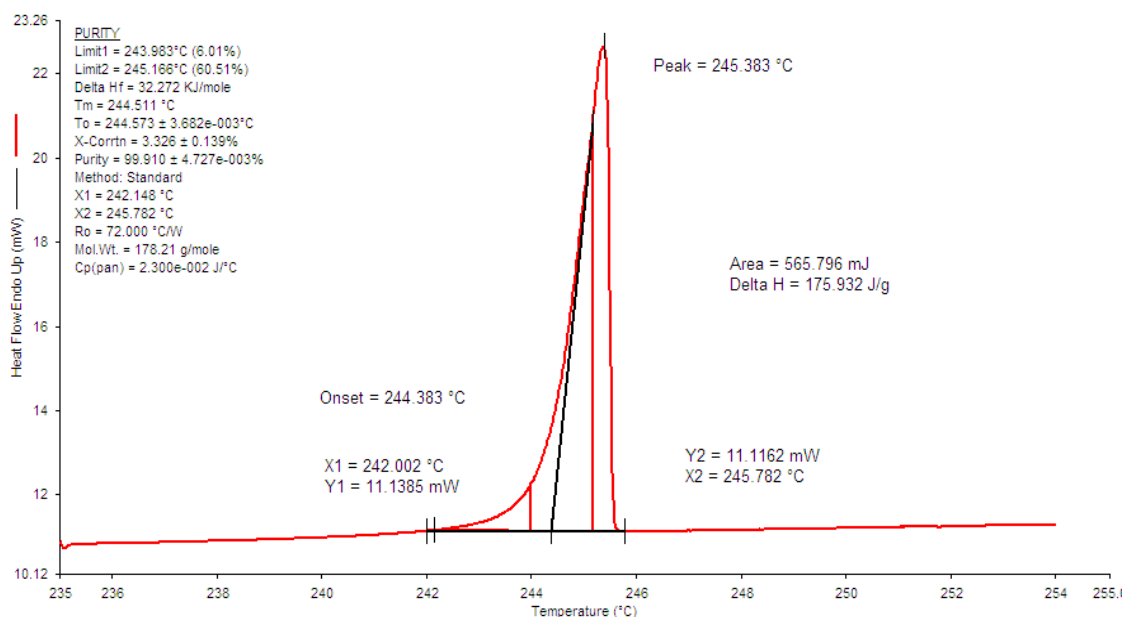


Figura 21. Termograma de fusión del ABT₂C de la muestra purificada por recristalización.

Se realizaron entre 5 y 6 experimentos de DSC para cada compuesto, los resultados para los cuatro compuestos se muestran en las tablas 7–10. En ellas se muestra la masa m , la fracción molar x , la

temperatura T_{fus} y la entalpía de fusión $\Delta_{\text{fus}}H$, la media para cada propiedad y su incertidumbre asociada que corresponde a una vez la desviación estándar de la media.

Tabla 7. Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del ABF2C.

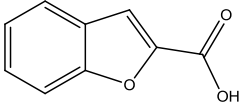
	$\frac{m}{\text{mg}}$	x	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
	5.8501	0.9989	469.85	27.26
5.2660	0.9980	469.94	27.06	
5.1963	0.9980	470.01	26.97	
5.2299	0.9983	469.44	27.33	
5.3257	0.9982	469.55	27.08	
5.3608	0.9981	469.90	27.26	
		0.9982 ± 0.0001	469.78 ± 0.09	27.16 ± 0.06

Tabla 8. Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del AI2C.

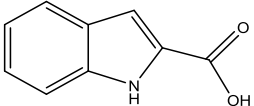
	$\frac{m}{\text{mg}}$	x	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
	1.5202	0.9971	482.60	22.75
1.1605	0.9961	482.96	22.75	
1.3023	0.9962	483.06	22.99	
1.7379	0.9963	483.17	22.99	
0.9810	0.9960	483.08	22.98	
1.6375	0.9974	483.62	23.26	
		0.9965 ± 0.0002	483.08 ± 0.13	22.96 ± 0.08

Tabla 9. Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del ABT2C.

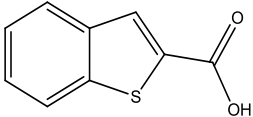
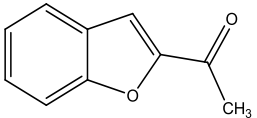
	$\frac{m}{\text{mg}}$	x	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
	2.3539	0.9990	517.73	31.39
3.8936	0.9994	517.96	31.39	
3.0593	0.9990	517.62	31.37	
3.2155	0.9991	517.53	31.35	
3.5877	0.9994	518.01	31.44	
		0.9992 ± 0.0001	517.77 ± 0.09	31.39 ± 0.01

Tabla 10. Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del 2ABF.

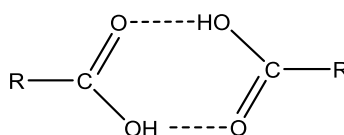
	$\frac{m}{\text{mg}}$	x	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
	5.0650	0.9984	339.57	21.29
	5.4769	0.9985	339.23	21.38
	4.3186	0.9972	338.95	21.26
	5.7391	0.9991	338.66	21.29
	5.3923	0.9970	338.88	21.33
	5.3289	0.9991	338.61	21.30
		0.9982 ± 0.0004	338.98 ± 0.15	21.31 ± 0.02

De las tablas anteriores se realiza el siguiente análisis:

1. En los cuatro compuestos se obtuvieron fracciones molares mayores a 0.996, con lo cual se cumple la condición de tener una alta pureza para los experimentos de combustión y vaporización.

2. Respecto a la temperatura de fusión, el orden encontrado de mayor a menor fue: ABT2C>AI2C>ABF2C. En estos tres compuestos pueden existir interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno entre dos moléculas vecinas debido a los grupos carboxílicos [63], los cuales forman dímeros cíclicos (figura 22).

3.

**Figura 22.** Dímeros cíclicos de ácidos carboxílicos.

Sin embargo, en el AI2C se tienen dos enlaces donadores de hidrógeno: el enlace N–H del anillo del indol y el enlace O–H del grupo carboxilo, ambos puntos actúan como sitios donadores de hidrógeno con los cuales se puede formar un enlace por puente de hidrógeno. Debido a ello se puede explicar que el AI2C presente una mayor temperatura de fusión con respecto al ABF2C. Morzyk et al. [64] Realizaron el estudio cristalográfico del AI2C y demuestran la formación de dichas interacciones por puente de hidrógeno (figura 23). Con estas interacciones se puede explicar que la temperatura de fusión del AI2C sea mayor que para el ABF2C, sin embargo, el ABT2C presenta el mayor valor de temperatura de fusión lo que significa que además de los dímeros cíclicos que formen dos grupos carboxilos vecinos existen otro tipo de interacciones intermoleculares que en conjunto producen una mayor fuerza de cohesión del cristal.

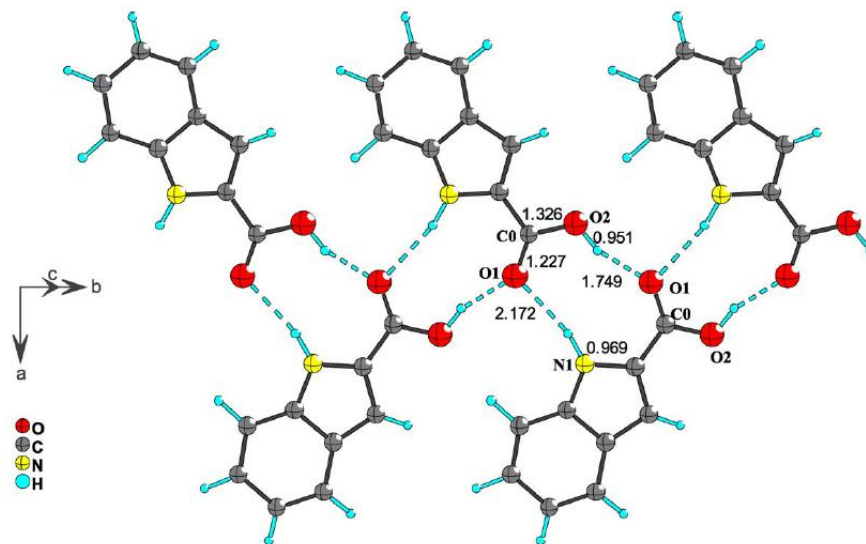
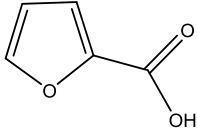
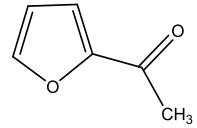
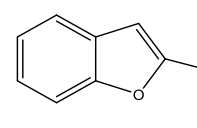
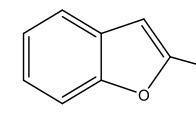


Figura 23. Interacción por puente de hidrógeno en el AI2C indicado en líneas azules discontinuas.

No hay estudios cristalográficos disponibles del ABF2C y del ABT2C para dar una explicación más precisa a este comportamiento.

4. Si se compara el ABF2C con el 2ABF, cuya diferencia estructural es la presencia del grupo carboxilo o acetilo en la posición dos respectivamente, se observa que el primero presenta el mayor valor de temperatura de fusión. Este comportamiento era de esperarse, ya que el grupo OH puede formar puentes de hidrógeno intermoleculares en el sólido, en cambio en el grupo metilo esta interacción no se observa. La diferencia entre las temperaturas de fusión entre ambos compuestos es de 124.29 K y es del mismo orden de magnitud que entre el ácido furan-2-carboxílico [13] y el 2-acetilfurano [12] cuyo análisis térmico fue realizado en el Laboratorio de Termoquímica de la BUAP (tabla 11).

Tabla 11. Temperatura de fusión de derivados de furano sustituidos con grupos carboxilo y acetilo.

			
$(403.37 \pm 0.02) \text{ K}$	$(301.62 \pm 0.06) \text{ K}$	$(469.78 \pm 0.09) \text{ K}$	$(338.98 \pm 0.15) \text{ K}$
$\Delta T = (101.75 \pm 0.15) \text{ K}$		$\Delta T = (130.80 \pm 0.17) \text{ K}$	

5.1.3 Determinación de capacidad calorífica a $T = 298.15 \text{ K}$

En la figura 24 se muestra un termograma característico de las determinaciones de capacidad calorífica, la línea azul representa la línea base, la línea en rojo tenue representa la línea de la muestra y la línea en rojo intenso representa la capacidad calorífica de la muestra analizada.

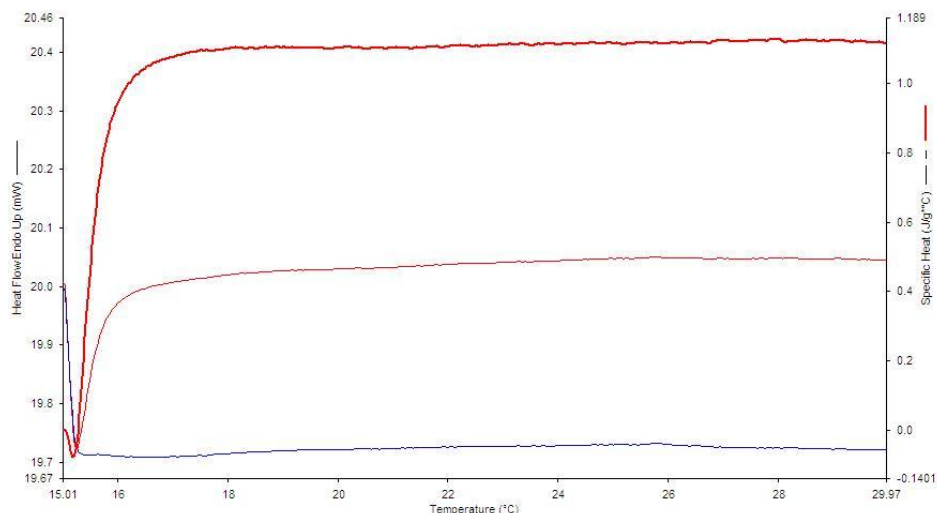


Figura 24. Termograma de capacidad calorífica del 2ABF. La línea azul corresponde a la línea base, la línea roja tenue a la línea de la muestra y la línea rojo intenso a la capacidad calorífica.

Se analizaron entre 4 y 5 muestras por compuesto, y a partir de cada termograma obtenido se determinó el valor de capacidad calorífica a 298.15 K. En la tabla 12 se muestran los experimentos para cada compuesto, la masa empleada, el valor de capacidad calorífica a $T = 298.15$ K, la media de dichos valores y su incertidumbre asociada, la cual corresponde a la desviación estándar de la media.

Tabla 12. Valores obtenidos de capacidad calorífica de los compuestos estudiados, a $T = 298.15$ K.

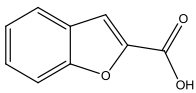
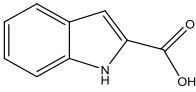
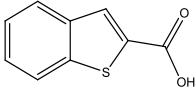
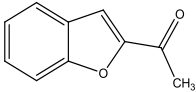
ABF2C		AI2C		ABT2C		2ABF	
$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{C_p}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{C_p}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{C_p}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{C_p}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
7.2809	186.79	4.0302	183.07	5.7082	175.53	4.8031	188.04
7.9684	180.95	3.2543	172.28	4.3042	179.81	5.2388	186.28
7.8037	182.57	3.3003	181.62	4.2344	181.42	5.1384	197.97
7.6508	188.90	3.9112	176.63	5.0273	184.45	5.1937	196.69
7.9012	184.68			7.748	173.57	6.1000	191.72
184.78 ± 1.42		178.40 ± 2.46		178.96 ± 1.97		192.14 ± 2.30	

Como se mencionó anteriormente, la capacidad calorífica se define como la cantidad de energía que se necesita suministrar a una sustancia para incrementar su temperatura en una cantidad diferencial a presión constante, también puede interpretarse como la cantidad que indica la mayor o la menor dificultad que presenta un cuerpo para experimentar cambios de temperatura bajo el suministro de energía en forma de calor: entre más pequeño sea el cambio de temperatura provocado por suministrar energía en forma de calor, mayor será su capacidad calorífica. Los resultados muestran que la 2ABF es

el compuesto que presenta la mayor capacidad calorífica seguido por el ABF2C y en tercer lugar se encuentran el ABT2C y AI2C. Por lo tanto, una interpretación macroscópica, es que de las cuatro estructuras, al 2ABF se le debe de aplicar una mayor cantidad de energía en forma de calor para incrementar su temperatura una cantidad diferencial; por el contrario, los compuestos AI2C y ABT2C, al tener menor capacidad calorífica son los que experimentarán el mayor cambio de temperatura cuando a las cuatro estructuras se les suministre la misma cantidad de energía en forma de calor. Desde el punto de la termodinámica estadística, la capacidad calorífica depende de la contribución de las energías traslacional, rotacional, vibracional, electrónica y nuclear de una molécula [65], sin embargo, si consideramos que en el cristal no hay grados de libertad traslacionales ni rotacionales, que las funciones de partición electrónicas se reducen a su primer término de su desarrollo en serie y que la función de partición nuclear es igual a 1, entonces la capacidad calorífica de un cristal recae en las vibraciones de los enlaces moleculares. A partir de la información anterior se puede decir que el 2ABF posee un arreglo cristalino que le permite distribuir en mejor forma la energía que le es transferida ocasionando que el incremento de temperatura que experimenta no sea tan pronunciado comparado con las otras tres estructuras estudiadas.

En la tabla 13 se muestran la pureza, la temperatura y la entalpía de fusión y la capacidad calorífica a 298.15 K obtenidas por DSC para los 4 compuestos.

Tabla 13. Resumen de las propiedades determinadas por DSC para cada compuesto.

Compuesto	x	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{C_p}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
ABF2C 	0.9982 ± 0.0001	469.78 ± 0.09	27.16 ± 0.06	184.78 ± 1.42
AI2C 	0.9965 ± 0.0002	483.08 ± 0.13	22.96 ± 0.08	178.40 ± 2.46
ABT2C 	0.9992 ± 0.0001	517.77 ± 0.09	31.39 ± 0.01	178.96 ± 1.97
2ABF 	0.9982 ± 0.0004	338.98 ± 0.15	21.31 ± 0.02	192.14 ± 2.30

5.2 Calorimetría de combustión

Los calorímetros de combustión de bomba estática y de bomba rotatoria fueron calibrados con ácido benzoico certificado por el NIST. Los resultados de los experimentos de combustión en cada bomba se muestran en las tablas 14 y 15.

Una vez obtenidos los valores de los equivalentes calorimétricos, se llevaron a cabo los experimentos de combustión de los compuestos.

Para llevar a cabo la reducción al estado estándar de la energía de combustión es necesario conocer algunas las propiedades físicas y factores energéticos de las sustancias que intervinieron en el proceso de combustión, éstas se muestran en la tabla 16.

Las densidades del ABF2C y ABT2C se determinaron por mediciones de masa y volumen de pastillas del compuesto, la masa se determinó en la balanza Sartorius ME 215S (precisión ± 0.01 mg) y el volumen se determinó por mediciones de altura y diámetro de la pastilla para lo cual se empleó un vernier Truper CAL-6MP (precisión 0.02 mm). Las densidades del AI2C y del 2ABF se tomaron de la literatura.

Las reacciones de combustión idealizadas de los compuestos estudiados se muestran en las ecuaciones 54–57.

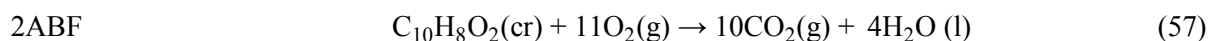
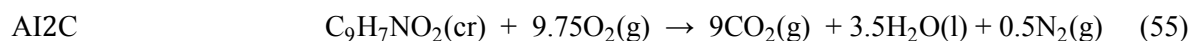
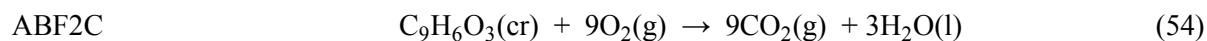


Tabla 14. Resultados de los experimentos de calibración con ácido benzoico obtenidos en el calorímetro de combustión de bomba estática a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{ácido benzoico})/\text{g}$	1.01915	1.02501	1.01726	1.01042	1.00504	0.99651
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00262	0.00295	0.00267	0.00290	0.00271	0.00330
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.51660	11.51538	11.52076	11.51556	11.52217	11.51448
T_i/K	295.4693	295.4711	295.4723	295.4734	295.5099	295.4727
T_f/K	298.1598	298.1740	298.1565	298.1393	298.1641	298.1038
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0357	0.0334	0.0341	0.0342	0.0355	0.0355
$\Delta T_c/\text{K}$	2.6548	2.6695	2.6501	2.6317	2.6187	2.5956
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183
$\Delta_{\text{ign}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	26.9846	27.1453	26.9354	26.7586	26.6131	26.3976
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0196	0.0198	0.0196	0.0194	0.0193	0.0191
$-m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0444	0.0500	0.0452	0.0491	0.0459	0.0559
$-m\Delta_c u^\circ(\text{ácido benzoico})/\text{kJ}$	26.9402	27.0953	26.8902	26.7095	26.5672	26.3417
$\varepsilon(\text{calor})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	10.1490	10.1532	10.1484	10.1523	10.1472	10.1547
$\langle \varepsilon(\text{calor}) / \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1} \rangle = 10.1508 \pm 0.0012$						

En la tabla se muestra para cada experimento: la masa de ácido benzoico m (ácido benzoico), la masa de algodón m (algodón), la masa de platino m (platino), la temperatura inicial T_i y final T_f , la corrección al incremento de temperatura ΔT_{corr} , el incremento de temperatura corregido ΔT_c , los equivalentes del contenido energético del estado inicial $\varepsilon^i(\text{cont})$ y final $\varepsilon^f(\text{cont})$, la energía suministrada para la ignición $\Delta_{\text{ign}}U$, la energía del proceso isotérmico de la bomba ΔU_{IBP} , que se calcula como $\Delta U_{\text{IBP}} = m\Delta_c u^\circ(\text{ácido benzoico}) + m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})$ las correcciones al estado estándar $\Delta_\Sigma U$ y el equivalente calorimétrico $\varepsilon(\text{calor})$. El cual fue calculado como: $\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) = \Delta_{\text{IBP}}U - \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) - \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta_{\text{ign}}U$

Tabla 15. Resultados de los experimentos de calibración con ácido benzoico obtenidos en el calorímetro de combustión de bomba rotatoria a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$.

	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(\text{ácido benzoico})/\text{g}$	0.99739	1.00381	0.98863	1.00319	0.99876	1.00146	1.00589	0.99850
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00388	0.00351	0.00520	0.00495	0.00573	0.00629	0.00649	0.00639
$m(\text{platino})/\text{g}$	6.21491	6.20696	6.22228	6.20752	6.20206	6.19309	6.18284	6.19236
T_i/K	296.1889	296.1867	296.1891	296.6359	296.2037	296.2041	296.2237	296.1875
T_f/K	298.0416	298.0496	298.0266	298.4900	298.0679	298.0763	298.1091	298.0451
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0168	0.0162	0.0174	0.0083	0.0254	0.0261	0.0308	0.0175
$\Delta T_c/\text{K}$	1.8359	1.8467	1.8201	1.8458	1.8388	1.8462	1.8546	1.8401
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0548	0.0548	0.0548	0.0548	0.0548	0.0548	0.0548	0.0548
$\Delta_{\text{Ign}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	26.4511	26.6147	26.2418	26.6227	26.5187	26.5997	26.7203	26.5230
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0358	0.0360	0.0354	0.0360	0.0359	0.0360	0.0361	0.0359
$-m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0657	0.0595	0.0881	0.0839	0.0971	0.1066	0.1100	0.1083
$-m\Delta_c u^\circ(\text{ácido benzoico})/\text{kJ}$	26.3854	26.5552	26.1537	26.5388	26.4216	26.4931	26.6103	26.4147
$\varepsilon(\text{calor})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	14.3565	14.3608	14.3666	14.3719	14.3705	14.3566	14.3563	14.3627
$\langle \varepsilon(\text{calor})(298.15 \text{ K}) \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \rangle = 14.3627 \pm 0.0022$								

Los símbolos tienen el mismo significado que la tabla 14.

Tabla 16. Propiedades físicas de los compuestos que intervienen en la combustión.

Compuesto	ρ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$C_p(298.15\text{ K})$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$(\partial u/\partial p)_T$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$
ABF2C	1.340 ^a	184.78 ± 1.42^e	0.200 ^f
AI2C	1.438 ^b	178.40 ± 2.46^e	0.200 ^f
ABT2C	1.485 ^a	178.96 ± 1.97^e	0.200 ^f
2ABF	1.303 ^c	192.14 ± 2.30^e	0.200 ^f
Algodón	1.500 ^d	46.41 ^d	0.289 ^f

^a Calculados experimentalmente. ^b Valor tomado de Morzyk-Ociepa, et al. [64]. ^c Valor tomado de Thiruvalluvar et al. [66]. ^d Valor tomado de W. D. Good y N. K. Smith [67]. ^e Valor obtenido por DSC. ^f Valor típico de muchos compuestos orgánicos [44]

En las tablas 17–20 se muestran los resultados de los experimentos de combustión de los compuestos estudiados. En ellas se muestran para cada experimento: la masa del compuesto $m(\text{compuesto})$, la masa de algodón $m(\text{algodón})$, la masa de platino $m(\text{platino})$, la temperatura inicial T_i , la temperatura final T_f , la corrección al incremento de temperatura ΔT_{corr} , el incremento de temperatura corregido ΔT_c , los equivalentes del contenido energético del estado inicial $\epsilon^i(\text{cont})$ y del estado final $\epsilon^f(\text{cont})$, la energía suministrada para la ignición $\Delta_{\text{ign}}U$, la energía del proceso isotérmico de la bomba ΔU_{IBP} , la energía de descomposición del ácido nítrico $\Delta_{\text{dec}}U(\text{HNO}_3)$, las correcciones al estado estándar $\Delta_{\Sigma}U$ y la energía de combustión estándar del compuesto $\Delta_c u^\circ$ (compuesto).

Para cada serie de experimentos de combustión se muestra el porcentaje de error el cual corresponde a la división de la incertidumbre y la media multiplicada por 100.

Tabla 17. Resultados de los experimentos de combustión del ácido benzofuran-2-carboxílico (ABF2C) $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{compuesto})/\text{g}$	0.91501	1.04900	1.04817	1.05289	1.05114	1.05295
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00434	0.00473	0.00446	0.00425	0.00385	0.00398
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.51579	11.52457	11.52612	11.52714	11.52129	11.52036
T_i/K	295.4762	295.5073	295.4789	295.4915	295.4827	295.4781
T_f/K	297.7149	298.0606	298.0325	298.0644	298.0449	298.0401
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0401	0.0328	0.0361	0.0451	0.0397	0.0332
$\Delta T_c/\text{K}$	2.1986	2.5205	2.5175	2.5278	2.5225	2.5288
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0170	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0177	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	22.3504	25.6239	25.5934	25.6981	25.6442	25.7083
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0185	0.0216	0.0216	0.0217	0.0217	0.0217
$-m\Delta_c u^{\circ}(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0735	0.0802	0.0756	0.0720	0.0652	0.0674
$-\Delta_c u^{\circ}(\text{compuesto})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	24.3259	24.3299	24.3245	24.3182	24.3139	24.3309
$\langle -\Delta_c u^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 24.3239 \pm 0.0027$						

Error = 0.011 %

Tabla 18. Resultados de los experimentos de combustión del ácido indol-2-carboxílico (AI2C) $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$.

	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{compuesto})/\text{g}$	0.99657	0.99386	0.99773	0.99693	0.99784	0.99903	1.00252
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00343	0.00342	0.00369	0.00358	0.00373	0.00350	0.00368
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.51621	11.51474	11.51560	11.51597	11.51656	11.51543	11.51542
T_i/K	295.4682	295.4646	295.4681	295.4714	295.4578	295.4592	295.4728
T_f/K	298.0767	298.0649	298.0834	298.0839	298.0623	298.0704	298.0997
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0297	0.0279	0.0330	0.0328	0.0220	0.0250	0.0327
$\Delta T_c/\text{K}$	2.5788	2.5724	2.5823	2.5797	2.5825	2.5862	2.5942
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0183	0.0182
$-\Delta_{\text{BP}}U/\text{kJ}$	26.2164	26.1513	26.2520	26.2256	26.2540	26.2916	26.3730
$\Delta_{\text{dec}}U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0514	0.0524	0.0524	0.0454	0.0514	0.0675	0.0516
$\Delta_{\text{ign}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
Δ_2U/kJ	0.0199	0.0199	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0201
$-m\Delta_c u^{\circ}(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0581	0.0580	0.0625	0.0607	0.0632	0.0593	0.0624
$-\Delta_c u^{\circ}(\text{compuesto})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	26.1768	26.1818	26.1765	26.1799	26.1759	26.1702	26.1729
$\langle -\Delta_c u^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 26.1763 \pm 0.0015$							

Error = 0.006 %

Tabla 19. Resultados de experimentos de combustión del ácido benzotiofen-2-carboxílico (ABT2C) a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.

	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{compuesto})/\text{g}$	0.90250	0.83435	0.88450	0.88500	0.91052	0.90871	0.91342
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00608	0.00605	0.00748	0.00752	0.00645	0.00741	0.00775
$m(\text{platino})/\text{g}$	6.19297	6.18397	6.18370	6.18441	6.18804	6.18260	6.18940
T_i/K	296.2846	296.2052	296.2093	296.2126	296.2082	296.2067	296.2033
T_f/K	297.9554	297.7518	297.8582	297.8595	297.8927	297.9023	297.8939
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0202	0.0213	0.0304	0.0275	0.0186	0.0327	0.0172
$\Delta T_c/\text{K}$	1.6506	1.5253	1.6185	1.6194	1.6659	1.6629	1.6734
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0534	0.0533	0.0533	0.0533	0.0534	0.0534	0.0534
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0537	0.0536	0.0537	0.0537	0.0537	0.0537	0.0537
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	23.7910	21.9844	23.3280	23.3409	24.0115	23.9682	24.1196
$\Delta_{\text{dec}}U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0040	0.0030	0.0035	0.0036	0.0051	0.0047	0.0053
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0244	0.0225	0.0238	0.0238	0.0245	0.0245	0.0247
$-m\Delta_c u^{\circ}(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.1030	0.1025	0.1268	0.1274	0.1093	0.1256	0.1313
$-\Delta_c u^{\circ}(\text{compuesto})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	26.2156	26.1957	26.2000	26.1990	26.2186	26.2057	26.2292
$\langle -\Delta_c u^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 26.2091 \pm 0.0047$							

Error = 0.019 %

Tabla 20. Resultados de experimentos de combustión para el 2-acetilbenzofurano (2ABF) a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.

	1	2	3	4	5	6	7
$m(\text{compuesto})/\text{g}$	0.86654	0.86404	0.85671	0.86604	0.86612	0.86622	0.86919
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00276	0.00371	0.00419	0.00467	0.00346	0.00345	0.00371
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.53259	11.51592	11.51661	11.51419	11.53217	11.53931	11.53072
T_i/K	295.4619	295.5246	295.5171	295.4699	295.5775	295.4617	295.4782
T_f/K	298.0728	298.1380	298.1063	298.0875	298.1956	298.0776	298.1068
ΔT_{corr}	0.0294	0.0390	0.0370	0.0360	0.0388	0.0344	0.0395
$\Delta T_c/\text{K}$	2.5815	2.5744	2.5522	2.5816	2.5793	2.5815	2.5891
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0170	0.0170
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	26.2436	26.1715	25.9457	26.2446	26.2214	26.2439	26.3212
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0178	0.0178	0.0176	0.0179	0.0178	0.0178	0.0179
$-m\Delta_c u^{\circ}(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0468	0.0629	0.0710	0.0791	0.0586	0.0585	0.0629
$-\Delta_c u^{\circ}(\text{compuesto})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	30.2110	30.1963	30.1819	30.1921	30.1863	30.2090	30.1895
$\langle -\Delta_c u^{\circ}(298.15 \text{ K}) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 30.1952 \pm 0.0042$							

Error = 0.014 %

Obtenido el valor de la energía de combustión específica estándar, se calcula el valor de energía de combustión molar estándar empleando el valor de la masa molar de cada compuesto. A continuación, por medio de la relación termodinámica 58 se obtiene la entalpía de combustión molar estándar.

$$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta n RT \quad (58)$$

Donde R es la constante universal de los gases y tiene un valor $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T es la temperatura de referencia y toma un valor de 298.15 K y Δn es la variación de los coeficientes estequiométricos de las especies gaseosas en la reacción de combustión idealizada la cual se calcula por medio de la ecuación 59.

$$\Delta n = \sum_{i=1}^n \nu_i(\text{productos en fase gaseosa}) - \sum_{j=1}^n \nu_j(\text{reactivos en fase gaseosa}) \quad (59)$$

Donde ν_i y ν_j son los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos en fase gaseosa respectivamente.

Posteriormente, se calcula el valor de la entalpía de formación molar estándar aplicando la ley de Hess en la reacción de combustión idealizada para cada uno de los compuestos estudiados.

ABF2C:

$$\Delta_f H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3(\text{cr})] = 9\Delta_f H_m^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 3\Delta_f H_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3(\text{cr})] \quad (60)$$

AI2C:

$$\Delta_f H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2(\text{cr})] = 9\Delta_f H_m^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 3.5\Delta_f H_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2(\text{cr})] \quad (61)$$

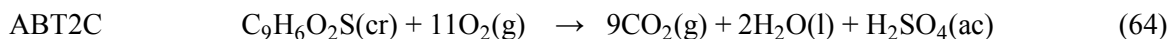
ABT2C:

$$\Delta_f H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{S}(\text{cr})] = 9\Delta_f H_m^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 2\Delta_f H_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta_f H_m^\circ[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})] - \Delta_c H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{S}(\text{cr})] \quad (62)$$

2ABF:

$$\Delta_f H_m^\circ[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2(\text{cr})] = 10\Delta_f H_m^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 4\Delta_f H_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H_m^\circ[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2(\text{cr})] \quad (63)$$

La ecuación 62 se calcula a partir de la reacción de combustión real 64:



Los valores de las entalpías de formación del agua líquida y del dióxido de carbono gaseoso son $(-285.830 \pm 0.042) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $(-393.51 \pm 0.13) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente [68], mientras que para el ácido sulfúrico acuoso es de $(-887.811 \pm 0.042) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [2], estos valores están referidos a la temperatura de 298.15 K.

En la tabla 21 se presentan las energías de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y la entalpía de formación molar estándar en fase cristalina de los cuatro compuestos estudiados. La incertidumbre asociada a la entalpía de formación corresponde a la incertidumbre total como lo recomienda Olofsson [69].

Tabla 21. Energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar de los compuestos estudiados, a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$.

Compuesto	$-\Delta_c U_m^\circ(298.15 \text{ K})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ABF2C	3943.9 ± 0.8	3943.9 ± 0.8	455.2 ± 1.4
AI2C	4218.5 ± 0.7	4219.1 ± 0.7	322.9 ± 1.4
ABT2C	4670.7 ± 1.2	4675.6 ± 1.2	325.4 ± 1.7
2ABF	4836.3 ± 1.0	4838.8 ± 1.0	239.6 ± 1.7

De acuerdo con los valores de energía y entalpía de combustión presentados en la tabla 21 se observa una tendencia entre los compuestos ABF2C, AI2C y ABT2C: a medida que disminuye la electronegatividad del heteroátomo (O, N y S) se libera una mayor cantidad energía cuando el compuesto es sometido a una reacción de combustión en condiciones estándar a la $T = 298.15 \text{ K}$.

Este comportamiento se puede explicar a partir de la naturaleza y cantidad de los enlaces de las estructuras analizadas; considerando al ABF2C, al AI2C y el ABT2C se observa que la diferencia radica en los enlaces C–O, C–N y C–S, los valores de energía de disociación de éstos se presentan en la tabla 22: En dicha tabla se observa que al incrementar la electronegatividad del átomo, el enlace se hace más fuerte, es decir, se requiere una mayor cantidad de energía para romperlo. Por lo tanto, en la combustión del ABF2C se deben romper enlaces C–O requiriéndose más energía para la ruptura de éste comparada con la energía requerida para la ruptura de los enlaces C–N y C–S del AI2C y del ABT2C respectivamente; esto explica porque se libera menor energía en la combustión del ABF2C

Tabla 22. Energías de disociación de enlaces.

Enlace	$\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Electronegatividad del heteroátomo
C–O	351	3.44
C–N	276	3.04
C–S	255	2.58

El otro factor a tomar en cuenta es el número de enlaces que se rompen y que se forman, ésto se puede observar en las reacciones de combustión idealizadas de los compuestos, en ellas se observa que no se forma la misma cantidad de productos en cada reacción

Este comportamiento también se ha observado en la serie de los ácidos 2-furancarboxílico (2FCA), 2-pirrolcarboxílico (2PCA) y 2-tiofencarboxílico (2TCA), cuyo análisis calorimétrico fue realizado en el Laboratorio de Termoquímica de la BUAP [13]. Comparando estas dos series de compuestos se observan diferencias en los valores de entalpía de combustión del mismo orden de magnitud figura 25.

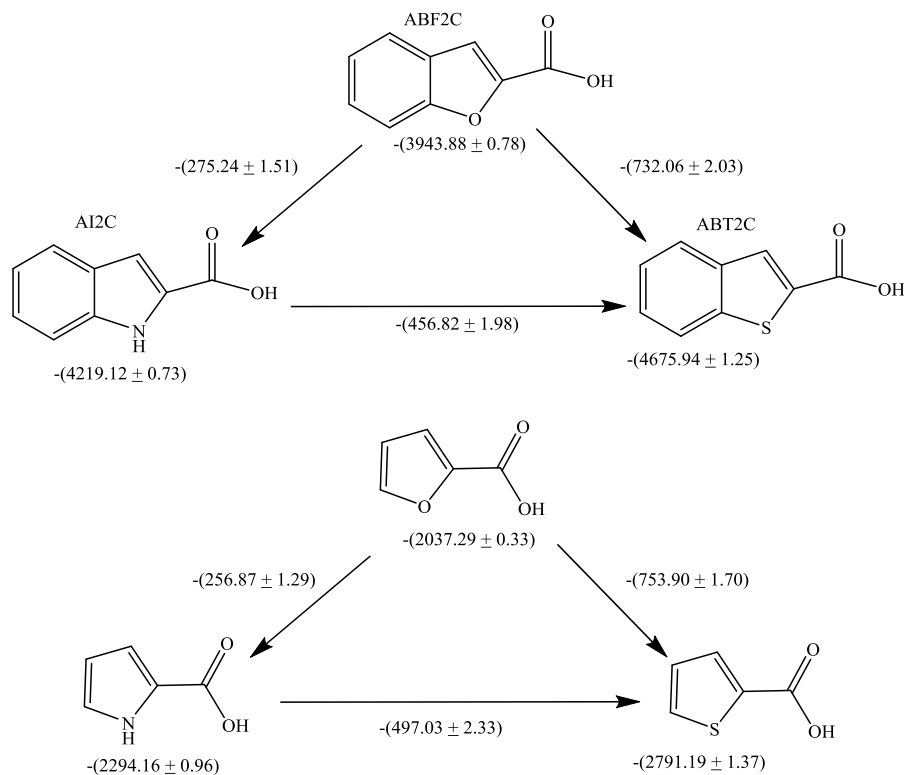


Figura 25. Diferencias en las $\Delta_c H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) de combustión entre la serie de ABF2C, AI2C y ABT2C y la serie 2FCA, 2PCA y 2TCA.

Si se comparan los valores de energía y entalpía de combustión del ABF2C y del 2ABF, y recordando que la diferencia estructural es la presencia de un grupo carboxilo y un grupo acetilo respectivamente, se observa que el 2ABF libera una mayor de energía cuando es sometido a una reacción de combustión en condiciones estándar a $T = 298.15$ K. Este comportamiento puede ser explicado si se comparan las reacciones de combustión de cada uno de los compuestos, se observa que se rompen más enlaces en el 2ABF. Numéricamente existe una diferencia entálpica de $-(894.86 \pm 1.82)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor es semejante si comparamos la entalpía de combustión del ácido furan-2-carboxílico [13] y del 2-acetilfurano (2AF) [12] cuyos valores de entalpía de combustión molar estándar son $-(2037.29 \pm 0.33)$ y $-(2935.0 \pm 0.7)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente, la diferencia entre estos valores es $-(897.71 \pm 1.03)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (figura 26).

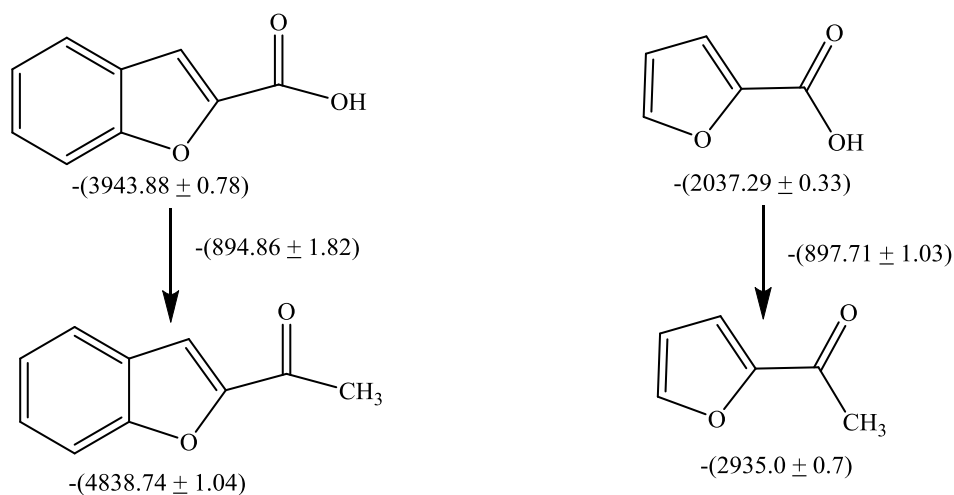


Figura 26. Diferencias en las entalpías de combustión ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre el ABF2C y 2ABF y entre 2FCA y 2AF.

Si se analiza el valor de la entalpía de formación en fase cristalina de los compuestos estudiados se observa que el de menor valor corresponde al ABF2C seguido del ABT2C y del AI2C, y finalmente se encuentra el 2ABF.

La entalpía de formación de la fase cristalina depende de la energía intrínseca de la molécula, es decir, de las energías de los enlaces y de las interacciones intermoleculares en la red cristalina. Por lo tanto, la molécula que contenga los enlaces e interacciones intermoleculares más fuertes es aquella que libera mayor energía en su reacción de formación. Esto explica porque el ABF2C tiene una entalpía de formación más negativa ya que posee el enlace C–O que es el más fuerte relativo a los otros dos (tabla 21). En el caso del AI2C y ABT2C, aunque el enlace C–N es más fuerte que el enlace C–S, el efecto de las interacciones intermoleculares en el ABT2C contribuye en mayor medida de tal forma, éste tiene una

entalpía de formación más negativa que el AI2C. Además, que el ABT2C es que el que presenta el mayor valor de temperatura de fusión, de donde se puede inferir que existe una mayor energía de cohesión del cristal. Esta hipótesis quedaría confirmada con un análisis de rayos X, sin embargo, las estructuras cristalinas del ABF2C y ABT2C no están reportadas en la literatura.

Los valores de entalpía de formación de la fase cristalina muestran que el ABF2C posee un valor más negativo comparado con el 2ABF, ya que al poseer el grupo carboxilo es capaz de formar puentes de hidrógeno intermoleculares, en cambio en el 2ABF al poseer el grupo acetilo este fenómeno no se observa.

5.3 Análisis termogravimétrico

Debido a que en pruebas preliminares se observó que no existía una pérdida de masa apreciable en el proceso de sublimación se decidió estudiar el proceso de vaporización más que el de sublimación. Para el caso del ABF2C, AI2C y ABTC se eligió al pireno como material de referencia, ya que coinciden sus intervalos de temperatura en que ocurre la vaporización; y las presiones de vapor de la fase líquida del pireno son conocidas en ese intervalo.

En la tabla 23 se muestran los valores de presión de vapor de pireno de la fase líquida como función de la temperatura, los cuales fueron reportados por Smith *et al.* [70], A partir de ellos se obtuvo la gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ y su respectiva ecuación de línea recta con la cual fue posible conocer el valor de p a otras temperaturas. La gráfica y la ecuación ajustada se muestran en la figura 27.

Tabla 23. Presión de vapor de pireno como función de T .

$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{Pa}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(p/Pa)$
425.65	76.3	2.349	4.3347
428.15	86.5	2.336	4.4601
433.15	110.7	2.309	4.7068
438.15	141.6	2.282	4.9530
443.15	178.9	2.257	5.1868
448.15	224.6	2.231	5.4143
453.15	280.4	2.207	5.6362
458.15	345.3	2.183	5.8444

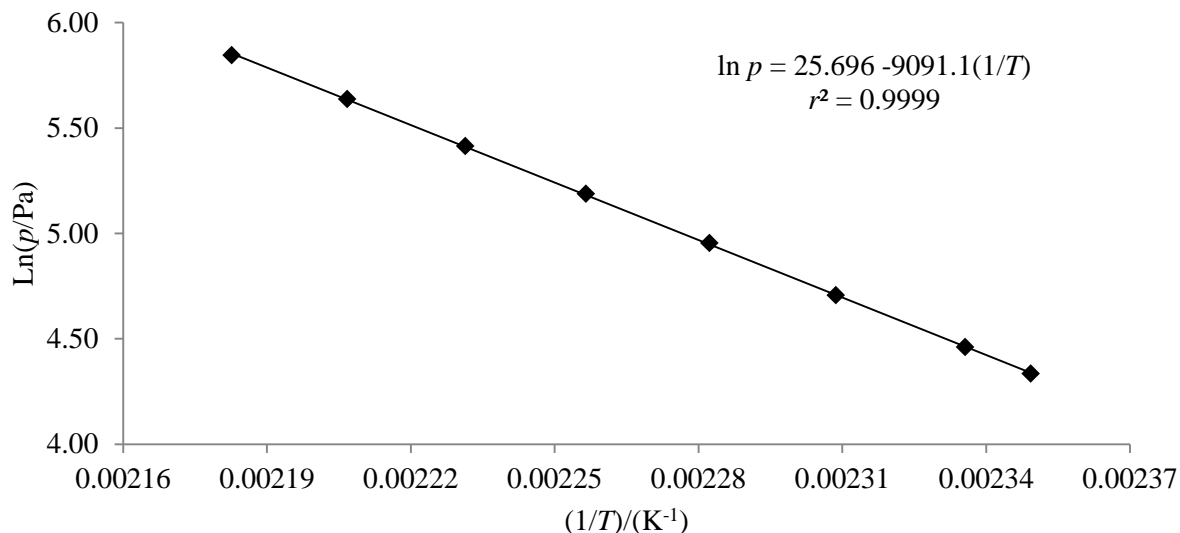


Figura 27. Datos de $\ln p$ vs $1/T$ de pireno, a partir de los cuales se obtuvo una ecuación de ajuste

En la tabla 23 se presentan las tres series realizadas en este trabajo para pireno, y en cada una de ellas se muestra la temperatura experimental T , la masa m , la velocidad de pérdida de masa (dm/dt), el factor ν el cual es igual a $(1/A) (dm/dt) (T/M)^{1/2}$, donde el área expuesta fue calculada a partir del diámetro del crisol de platino y tiene un valor de $A = 3.167 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, la presión p , la cual se calcula con la ecuación de ajuste $\ln(p/\text{Pa}) = 25.696 - 9091.1 (1/T)$.

Tabla 24. Series de experimentos termogravimétricos de pireno.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^2}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}}$	$\frac{p}{\text{Pa}}$
Serie 1				
430.15	10.2994	0.6329	0.0922	95.7
435.15	10.2798	0.8167	0.1196	122.0
440.15	10.2537	1.0171	0.1498	154.7
445.15	10.2198	1.3084	0.1938	195.1
450.15	10.1761	1.6378	0.2440	244.8
455.15	10.1212	2.0454	0.3064	305.6
460.15	10.0527	2.5468	0.3836	379.6
465.15	9.9680	3.1388	0.4753	469.4
470.15	9.8639	3.8425	0.5850	577.9
475.15	9.7369	4.6917	0.7181	708.3
480.15	9.5816	5.7128	0.8789	864.5
485.15	9.3926	6.9361	1.0727	1050.7
490.15	9.1638	8.3611	1.2997	1272.1
495.15	8.8876	10.0426	1.5690	1534.1

Tabla 24. Continuación

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^2}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}}$	$\frac{p}{\text{Pa}}$
500.15	8.5559	12.0209	1.8876	1843.2
505.15	8.1595	14.2983	2.2564	2206.5
510.15	7.6883	16.9423	2.6868	2632.1
515.15	7.1288	19.9961	3.1866	3129.2
520.15	6.4700	23.4665	3.7578	3707.7
525.15	5.6969	27.3659	4.4032	4379.0
530.15	4.7964	31.6474	5.1163	5155.6
Serie 2				
430.15	10.1123	0.6544	0.0953	95.7
435.15	10.0918	0.8620	0.1263	122.0
440.15	10.0636	1.0787	0.1589	154.7
445.15	10.0277	1.3774	0.2040	195.1
450.15	9.9816	1.7365	0.2587	244.8
455.15	9.9239	2.1642	0.3242	305.6
460.15	9.8515	2.6785	0.4034	379.6
465.15	9.7624	3.2857	0.4975	469.4
470.15	9.6533	3.9928	0.6079	577.9
475.15	9.5206	4.8818	0.7472	708.3
480.15	9.3590	5.9438	0.9145	864.5
485.15	9.1628	7.1826	1.1108	1050.7
490.15	8.9255	8.6301	1.3415	1272.1
495.15	8.6403	10.3811	1.6219	1534.1
500.15	8.2976	12.4011	1.9473	1843.2
505.15	7.8888	14.7179	2.3226	2206.5
510.15	7.4023	17.4115	2.7612	2632.1
515.15	6.8287	20.4775	3.2633	3129.2
520.15	6.1546	23.9082	3.8285	3707.7
525.15	5.3672	27.8632	4.4832	4379.0
530.15	4.4549	31.7855	5.1386	5155.6
Serie 3				
430.15	11.7994	0.6277	0.0914	95.7
435.15	11.7801	0.8003	0.1172	122.0
440.15	11.7546	1.0245	0.1509	154.7
445.15	11.7208	1.2824	0.1900	195.1
450.15	11.6778	1.6401	0.2443	244.8
455.15	11.6235	2.0346	0.3048	305.6
460.15	11.5554	2.5301	0.3811	379.6
465.15	11.4712	3.1332	0.4745	469.4
470.15	11.3671	3.8398	0.5846	577.9
475.15	11.2393	4.7143	0.7215	708.3

Tabla 24. Continuación

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{v \cdot 10^2}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}}$	$\frac{p}{\text{Pa}}$
480.15	11.0832	5.7406	0.8832	864.5
485.15	10.8927	6.9842	1.0801	1050.7
490.15	10.6624	8.4000	1.3058	1272.1
495.15	10.3843	10.1199	1.5811	1534.1
500.15	10.0506	12.0869	1.8979	1843.2
505.15	9.6517	14.4043	2.2731	2206.5
510.15	9.1763	17.0877	2.7099	2632.1
515.15	8.6122	20.1767	3.2154	3129.2
520.15	7.9471	23.7156	3.7976	3707.7
525.15	7.1635	27.7638	4.4672	4379.0
530.15	6.2448	32.3724	5.2335	5155.6

De acuerdo a la ecuación $p = kv$, al graficar p vs v se obtiene una línea recta cuya pendiente corresponde k . A partir de los 63 pares de datos de la tabla 24 se realizó un gráfico de p vs v . La ecuación ajustada, el coeficiente de vaporización k , el coeficiente de correlación r^2 , la incertidumbre de la pendiente σ_{slope} y de la intersección $\sigma_{\text{y-intercept}}$ se muestran en la tabla 25. El procedimiento para calcular las incertidumbres asociadas a la pendiente y a la intersección se muestran en el anexo 4.

Tabla 25. Resultados de la regresión lineal de los 63 pares de datos experimentales de pireno.

$p/\text{Pa} = 98\,518.7 v - 11.9$	$k = 98518.7 (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$r^2 = 0.9995$	$\sigma_{\text{slope}} = 281.7 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$ $\sigma_{\text{y-intercept}} = 6.0 \text{ Pa}$

En las tablas 26–28 se presentan tres series realizadas para cada compuesto y en cada una de ellas se muestra la temperatura experimental T , la masa m , la velocidad de pérdida de masa (dm/dt), el factor v , la presión p (la cual se calcula con la ecuación $p/\text{Pa} = 98\,518.7 v - 11.9$), $1/T$ y $\ln p$. Utilizando la ecuación de Clausius–Clapeyron se calcula la entalpía de vaporización a la temperatura media experimental. Se presenta también la ecuación del ajuste resultante y su coeficiente de correlación r^2 para cada uno de los experimentos. La incertidumbre de la entalpía de vaporización corresponde la incertidumbre asociada a la pendiente.

Tabla 26. Datos experimentales termogravimétricos y cálculo de la presión de vapor y entalpía de vaporización del ABF2C en el intervalo de temperatura de (475.15 a 505.15) K.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{v \cdot 10^2}{(kg \cdot K \cdot mol)^{1/2} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}}$	$\frac{p}{Pa}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(p/Pa)$
Serie 1						
475.15	9.8134	17.9498	3.0682	3010.9	2.105	8.010
480.15	9.2958	22.0701	3.7923	3724.3	2.083	8.223
485.15	8.6091	26.8449	4.6367	4556.2	2.061	8.424
490.15	7.7203	32.5486	5.6508	5555.2	2.040	8.622
495.15	6.6113	39.1032	6.8233	6710.3	2.020	8.811
500.15	5.2698	46.3135	8.1222	7989.9	1.999	8.986
505.15	3.6980	53.5290	9.4344	9282.7	1.980	9.136
$\ln p = 27.1 - 9079.3/T$			$r^2=0.9988$	$\Delta_{vap}H_m(490.15 K)/kJ \cdot mol^{-1}=75.5 \pm 1.2$		
Serie 2						
475.15	9.6672	17.9952	3.0760	3018.5	2.105	8.013
480.15	9.1522	22.0811	3.7942	3726.1	2.083	8.223
485.15	8.4661	26.9746	4.6592	4578.2	2.061	8.429
490.15	7.5774	32.6758	5.6729	5577.0	2.040	8.626
495.15	6.4650	39.2277	6.8450	6731.7	2.020	8.815
500.15	5.1197	46.4291	8.1424	8009.9	1.999	8.988
505.15	3.5412	53.7970	9.4816	9329.3	1.980	9.141
$\ln p = 27.2 - 9096.0/T$			$r^2=0.9988$	$\Delta_{vap}H_m(490.15 K)/kJ \cdot mol^{-1}=75.6 \pm 1.2$		
Serie 3						
475.15	10.3529	17.9707	3.0718	3014.4	2.105	8.011
480.15	9.8408	21.9948	3.7794	3711.5	2.083	8.219
485.15	9.1579	26.9002	4.6463	4565.6	2.061	8.426
490.15	8.2704	32.6513	5.6686	5572.8	2.040	8.626
495.15	7.1558	39.3801	6.8716	6757.9	2.020	8.818
500.15	5.7978	46.7490	8.1985	8065.2	1.999	8.995
505.15	4.2081	54.2446	9.5605	9407.0	1.980	9.149
$\ln p = 27.4 - 9193.6/T$			$r^2=0.9990$	$\Delta_{vap}H_m(490.15 K)/kJ \cdot mol^{-1}=76.4 \pm 1.1$		
$\langle \Delta_{vap}H_m(ABF2C, 490.15 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 75.9 \pm 1.1$						

La ecuación resultante (65) de la regresión lineal de todo el conjunto de datos de la tabla 26 muestra la dependencia de la presión de vapor con la temperatura para el ABF2C, esta ecuación es válida en el intervalo de (475.15–500.15) K y en ella se muestra la incertidumbre asociada a la intersección y a la pendiente, el coeficiente de correlación obtenido fue $r^2 = 0.9988$. El procedimiento para calcular las incertidumbres asociadas a la pendiente y a la intersección se muestran en el anexo 4

$$\ln(p/Pa) = (27.2 \pm 0.2) - (9123.0 \pm 77.3) K (1/T) \quad (65)$$

Tabla 27. Datos experimentales termogravimétricos y cálculo de la presión de vapor y entalpía de vaporización del AI2C en el intervalo de temperatura de (485.15 a 515.15) K.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{v \cdot 10^2}{(kg \cdot K \cdot mol)^{1/2} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}}$	$\frac{p}{Pa}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(p/Pa)$
Serie 1						
485.15	9.2194	9.6450	1.6710	1634.4	2.061	7.399
490.15	8.9347	12.9867	2.2615	2216.1	2.040	7.704
495.15	8.5257	16.7236	2.9271	2871.8	2.020	7.963
500.15	7.9712	21.1634	3.7228	3655.8	1.999	8.204
505.15	7.2477	26.2821	4.6463	4565.6	1.980	8.426
510.15	6.3489	31.8316	5.6552	5559.5	1.960	8.623
515.15	5.2768	37.3004	6.6591	6548.6	1.941	8.787
$\ln p = 31.3 - 11562.6/T$		$r^2=0.9941$		$\Delta_{vap}H_m(500.15 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 96.1 \pm 3.3$		
Serie 2						
485.15	9.1519	9.8409	1.7049	1667.8	2.061	7.419
490.15	8.8617	12.9977	2.2634	2218.0	2.040	7.704
495.15	8.4511	16.7781	2.9366	2881.2	2.020	7.966
500.15	7.8944	21.2390	3.7361	3668.9	1.999	8.208
505.15	7.1708	26.2453	4.6398	4559.2	1.980	8.425
510.15	6.2720	31.6679	5.6261	5530.8	1.960	8.618
515.15	5.1984	37.3388	6.6660	6555.3	1.941	8.788
$\ln p = 31.0 - 11428.3/T$		$r^2=0.9951$		$\Delta_{vap}H_m(500.15 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 95.0 \pm 3.0$		
Serie 3						
485.15	9.1761	9.6313	1.6686	1632.0	2.061	7.398
490.15	8.8942	12.8134	2.2313	2186.4	2.040	7.690
495.15	8.4886	16.6382	2.9121	2857.1	2.020	7.958
500.15	7.9340	21.2513	3.7383	3671.0	1.999	8.208
505.15	7.2067	26.5710	4.6974	4615.9	1.980	8.437
510.15	6.3095	31.7437	5.6395	5544.1	1.960	8.620
515.15	5.2283	37.3585	6.6695	6558.8	1.960	8.789
$\ln p = 31.5 - 11646.2/T$		$r^2=0.9937$		$\Delta_{vap}H_m(500.15 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 96.8 \pm 3.4$		
$\langle \Delta_{vap}H_m(AI2C, 500.15 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 95.9 \pm 3.2$						

La expresión obtenida a partir del ajuste de todos los datos de la tabla 27 se muestra en la ecuación 66, en ésta se observa la dependencia de la presión de vapor con la temperatura para el AI2C la cual es válida en el intervalo de (485.15–515.15) K, en ella se muestra la incertidumbre asociada a la intersección y a la pendiente, el coeficiente de correlación obtenido fue $r^2 = 0.9942$. El procedimiento para calcular las incertidumbres asociadas a la pendiente y a la intersección se muestran en el anexo 4

$$\ln(p/Pa) = (31.3 \pm 0.4) - (11545.7 \pm 202.1) K (1/T) \quad (66)$$

Tabla 28. Datos experimentales termogravimétricos y cálculo de la presión de vapor y entalpía de vaporización del ABT2C en el intervalo de temperatura de (518.15 a 528.15) K.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{v \cdot 10^2}{(kg \cdot K \cdot mol)^{1/2} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}}$	$\frac{p}{Pa}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(p/Pa)$
Serie 1						
518.15	5.3455	43.5365	7.4128	7291.1	1.930	8.894
519.15	5.1164	44.9818	7.6662	7540.8	1.926	8.928
520.15	4.8735	46.4880	7.9306	7801.2	1.923	8.962
521.15	4.6167	47.9654	8.1904	8057.2	1.919	8.994
522.15	4.3457	49.5162	8.4634	8326.1	1.915	9.027
523.15	4.0626	51.0836	8.7396	8598.3	1.911	9.059
524.15	3.7657	52.6129	9.0099	8864.5	1.908	9.090
525.15	3.4559	54.1371	9.2797	9130.4	1.904	9.119
526.15	3.1323	55.7470	9.5648	9411.2	1.901	9.150
527.15	2.7952	57.2250	9.8277	9670.2	1.897	9.177
528.15	2.4469	58.6716	10.0857	9924.4	1.893	9.203
$\ln p = 25.3 - 8490.7/T$			$r^2=0.9989$	$\Delta_{\text{vap}}H_m(523.15 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 70.6 \pm 0.8$		
Serie 2						
518.15	5.2565	43.8561	7.4672	7344.7	1.930	8.902
519.15	5.0290	45.2062	7.7045	7578.5	1.926	8.933
520.15	4.7868	46.6629	7.9604	7830.6	1.923	8.966
521.15	4.5305	48.2808	8.2443	8110.3	1.919	9.001
522.15	4.2596	49.9194	8.5323	8394.0	1.915	9.035
523.15	3.9749	51.5323	8.8164	8673.9	1.911	9.068
524.15	3.6781	53.0859	9.0909	8944.3	1.908	9.099
525.15	3.3660	54.7125	9.3784	9227.5	1.904	9.130
526.15	3.0409	56.2967	9.6591	9504.1	1.901	9.159
527.15	2.7026	57.6917	9.9078	9749.2	1.897	9.185
528.15	2.3538	59.1032	10.1599	9997.5	1.893	9.210
$\ln p = 25.5 - 8589.8/T$			$r^2=0.9982$	$\Delta_{\text{vap}}H_m(523.15 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 71.4 \pm 2.2$		
Serie 3						
518.15	4.9481	43.8104	7.4594	7337.0	1.930	8.901
519.15	4.7170	45.2191	7.7067	7580.6	1.926	8.933
520.15	4.4739	46.6239	7.9537	7824.0	1.923	8.965
521.15	4.2176	48.0563	8.2060	8072.5	1.919	8.996
522.15	3.9471	49.5407	8.4676	8330.2	1.915	9.028
523.15	3.6649	51.0379	8.7318	8590.6	1.911	9.058
524.15	3.3674	52.6102	9.0094	8864.0	1.908	9.090
525.15	3.0572	54.1999	9.2905	9141.0	1.904	9.121
526.15	2.7333	55.8010	9.5740	9420.3	1.901	9.151
527.15	2.3967	57.4723	9.8702	9712.1	1.897	9.181
528.15	2.0455	59.0993	10.1592	9996.8	1.893	9.210
$\ln p = 25.3 - 8472.8/T$			$r^2=0.9999$	$\Delta_{\text{vap}}H_m(523.15 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 70.4 \pm 0.2$		
$\langle \Delta_{\text{vap}}H_m(\text{ABT2C}, 523.15 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 70.5 \pm 0.3$						

La dependencia de la presión de vapor con la temperatura para el ABT2C se muestra en la ecuación 67 válida en el intervalo de (518.15–528.15) K la cual es el resultado del ajuste de todos los datos mostrados en la tabla 28. En dicha ecuación se muestra la incertidumbre asociada la intercepción y a la pendiente, se obtuvo un coeficiente de correlación de $r^2 = 0.9980$. El procedimiento para calcular las incertidumbres asociadas a la pendiente y a la intersección se muestran en el anexo 4

$$\ln(p/\text{Pa}) = (25.3 \pm 0.1) - (8517.8 \pm 69.7) \text{ K } (1/T) \quad (67)$$

Para el caso del 2ABF, se eligió como material de referencia al fenantreno ya que sus intervalos de vaporización coinciden; y las presiones de vapor de la fase líquida de este compuesto son conocidas en ese intervalo. En la tabla 29 se presentan la presión de vapor de fenantreno de la fase líquida como función de la temperatura, los cuales fueron reportados por Osborn y Douslin [71]. A partir de estos datos se obtuvo la gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ y su respectiva ecuación lineal con la cual fue posible conocer el valor de p a otras temperaturas. La gráfica y la ecuación ajustada se muestran en la figura 28.

Tabla 29. Presión de vapor de fenantreno como función de T .

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{P}{\text{Pa}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$	$\ln(P/\text{Pa})$
373.15	30.4	2.680	3.4144
378.15	41.2	2.644	3.7184
383.15	54.7	2.610	4.0012
388.15	73.6	2.576	4.2986
393.15	96.0	2.544	4.5643
398.15	124.8	2.512	4.8266
403.15	161.1	2.480	5.0817
408.15	207.2	2.450	5.3336
413.15	264.9	2.420	5.5794
418.15	335.3	2.391	5.8150

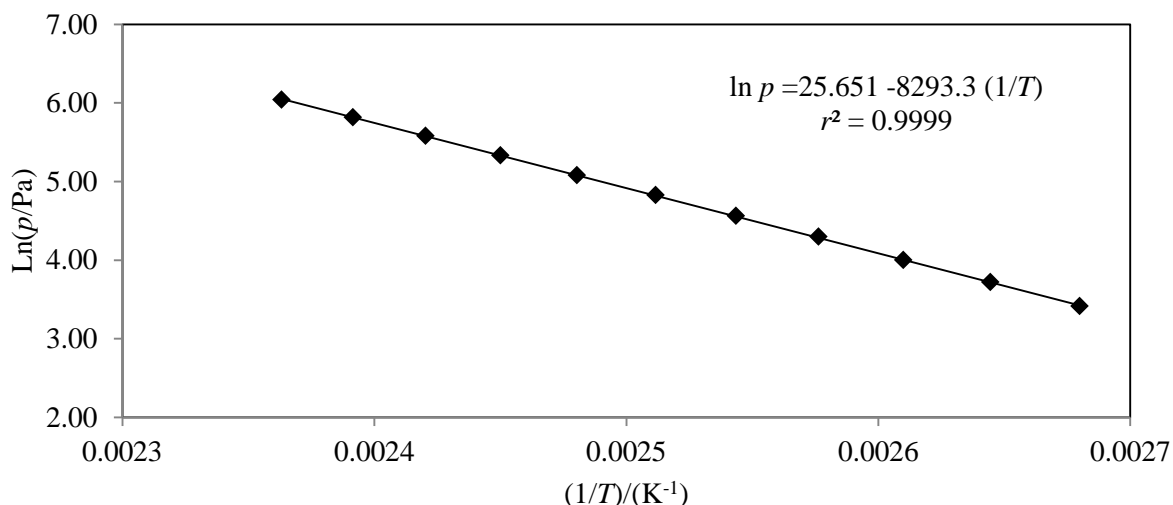


Figura 28. Datos de $\ln p$ vs $1/T$ de fenantreno, a partir de los cuales se obtuvo una ecuación de ajuste.

En la tabla 30 se presentan los datos de tres experimentos de fenantreno y para cada uno de ellos se muestra la temperatura experimental T , la masa m , la velocidad de pérdida de masa (dm/dt), el factor v , cual es igual a $(1/A) (dm/dt) (T/M)^{1/2}$, donde el área expuesta fue calculada a partir del diámetro del crisol de platino y tiene un valor de $A = 3.167 \times 10^{-5} \text{ m}^2$; la presión p , la cual se calcula con la ecuación de ajuste $\ln(p/\text{Pa}) = 25.651 - 8293.3 (1/T)$.

Tabla 30. Series de experimentos termogravimétricos de fenantreno.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{v \cdot 10^2}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}}$	$\frac{p}{\text{Pa}}$
Serie 1				
378.15	10.6229	0.3047	0.0443	41.3
383.15	10.6139	0.3713	0.0544	54.9
388.15	10.6018	0.4887	0.0720	72.6
393.15	10.5858	0.6258	0.0928	95.3
398.15	10.5645	0.8287	0.1237	124.1
403.15	10.5364	1.0640	0.1598	160.7
408.15	10.4998	1.3676	0.2067	206.8
413.15	10.4533	1.7557	0.2669	264.5
418.15	10.3941	2.2137	0.3386	336.2
423.15	10.3192	2.7943	0.4299	425.0
428.15	10.2245	3.5225	0.5452	534.3
433.15	10.1059	4.3962	0.6843	668.2
438.15	9.9582	5.4515	0.8535	831.3
443.15	9.7754	6.7293	1.0595	1029.2
448.15	9.5504	8.2596	1.3078	1268.2
453.15	9.2744	10.0626	1.6022	1555.5

Tabla 30. Continuación.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{v \cdot 10^2}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}}$	$\frac{p}{\text{Pa}}$
Serie 2				
378.15	10.4946	0.2814	0.0409	41.3
383.15	10.4862	0.3602	0.0527	54.9
388.15	10.4745	0.4947	0.0729	72.6
393.15	10.4585	0.6229	0.0924	95.3
398.15	10.4378	0.7963	0.1188	124.1
403.15	10.4108	0.9826	0.1476	160.7
408.15	10.3753	1.3403	0.2025	206.8
413.15	10.3291	1.7234	0.2620	264.5
418.15	10.2707	2.1955	0.3358	336.2
423.15	10.1957	2.7694	0.4261	425.0
428.15	10.1021	3.4882	0.5398	534.3
433.15	9.9846	4.3557	0.6780	668.2
438.15	9.8381	5.4111	0.8472	831.3
443.15	9.6566	6.6656	1.0495	1029.2
448.15	9.4337	8.1980	1.2981	1268.2
453.15	9.1580	10.0316	1.5972	1555.5
Serie 3				
378.15	10.7307	0.2600	0.0378	41.3
383.15	10.7228	0.3403	0.0498	54.9
388.15	10.7116	0.4605	0.0679	72.6
393.15	10.6963	0.6008	0.0891	95.3
398.15	10.6757	0.7860	0.1173	124.1
403.15	10.6487	1.0228	0.1536	160.7
408.15	10.6132	1.3204	0.1995	206.8
413.15	10.5678	1.7072	0.2595	264.5
418.15	10.5097	2.1688	0.3317	336.2
423.15	10.4361	2.7405	0.4217	425.0
428.15	10.3437	3.4291	0.5307	534.3
433.15	10.2280	4.2781	0.6659	668.2
438.15	10.0842	5.3096	0.8313	831.3
443.15	9.9059	6.5544	1.0320	1029.2
448.15	9.6864	8.0505	1.2747	1268.2
453.15	9.4170	9.8419	1.5670	1555.5

Al graficar los 48 pares de datos de la tabla 30 se obtiene una línea recta cuya pendiente corresponde al coeficiente de vaporización k . La ecuación ajustada, el coeficiente de vaporización k , el coeficiente de determinación r^2 y la incertidumbre de la pendiente σ_{slope} y de la intersección $\sigma_{\text{y-intercept}}$ se

muestran en la tabla 31. El procedimiento para calcular las incertidumbres asociadas a la pendiente y a la intersección se muestran en el anexo 4.

Tabla 31. Resultados de la regresión lineal de los 48 pares de datos experimentales de fenantreno.

$p/\text{Pa} = 97\,598.1 v + 6.9$		$k = 97\,598.1 (\text{kg}\cdot\text{K}\cdot\text{mol})^{1/2} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	
$r^2 = 0.99973$	$\sigma_{\text{slope}} = 236.1 (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})^{1/2}$	$\sigma_{y\text{-intercept}} = 1.6 \text{ Pa}$	

En la tabla 32 se presentan tres series realizadas y se muestra la temperatura experimental T , la masa m , la velocidad de pérdida de masa (dm/dt), el factor v , la presión p (la cual se calcula con la ecuación $p/\text{Pa} = 97\,598.1 v + 6.9$), $1/T$ y $\ln p$. Usando la ecuación de Clausius-Clapeyron se calcula la entalpía de vaporización a la temperatura media experimental; se presentan también la ecuación resultante del ajuste y su coeficiente de determinación r^2 para cada uno de los experimentos. La incertidumbre de la entalpía de vaporización corresponde la incertidumbre asociada a la pendiente.

Tabla 32. Datos experimentales termogravimétricos y cálculo de la presión de vapor y entalpía de vaporización del 2ABF en el intervalo de temperatura (378.15 a 433.15) K.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt)\cdot 10^9}{\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}}$	$\frac{v\cdot 10^2}{(\text{kg}\cdot\text{K}\cdot\text{mol})^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}}$	$\frac{P}{\text{Pa}}$	$\frac{(1/T)\cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$	$\ln(p/\text{Pa})$
Serie 1						
378.15	10.6569	2.5989	0.3987	396.0	2.644	5.981
383.15	10.5686	3.3028	0.5101	504.7	2.610	6.224
388.15	10.4566	4.1833	0.6503	641.5	2.576	6.464
393.15	10.3142	5.3120	0.8310	817.9	2.544	6.707
398.15	10.1331	6.7053	1.0556	1037.1	2.512	6.944
403.15	9.9049	8.4233	1.3344	1309.2	2.480	7.177
408.15	9.6185	10.5321	1.6788	1645.3	2.450	7.406
413.15	9.2596	13.1270	2.1052	2061.5	2.420	7.631
418.15	8.8133	16.1486	2.6054	2549.7	2.391	7.844
423.15	8.2640	19.7643	3.2078	3137.6	2.363	8.051
428.15	7.5945	23.8939	3.9008	3814.0	2.336	8.246
433.15	6.7879	28.6021	4.6967	4590.7	2.309	8.432
$\ln p = 25.5 - 7368.7/T$			$r^2=0.9999$	$\Delta_{\text{vap}}H_m(405.65 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 61.3 \pm 0.2$		
Serie 2						
378.15	11.4301	2.4609	0.3776	375.4	2.644	5.928
383.15	11.3453	3.1778	0.4908	485.9	2.610	6.186
388.15	11.2362	4.0696	0.6326	624.3	2.576	6.437
393.15	11.0973	5.1924	0.8123	799.6	2.544	6.684
398.15	10.9211	6.5393	1.0295	1011.6	2.512	6.919
403.15	10.6986	8.2241	1.3028	1278.4	2.480	7.153
408.15	10.4187	10.2794	1.6385	1606.0	2.450	7.382
413.15	10.0684	12.7857	2.0505	2008.1	2.420	7.605
418.15	9.6340	15.7629	2.5432	2488.9	2.391	7.820

Tabla 32. Continuación.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^2}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}}$	$\frac{P}{\text{Pa}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$	$\ln(p/\text{Pa})$
423.15	9.1001	19.1944	3.1152	3047.3	2.363	8.022
428.15	8.4513	23.2103	3.7892	3705.1	2.336	8.217
433.15	7.6651	27.8974	4.5809	4477.8	2.309	8.407
$\ln p = 25.5 - 7413.3/T$			$r^2=0.9999$	$\Delta_{\text{vap}}H_m(405.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 61.6 \pm 0.2$		
Serie 3						
378.15	10.1356	2.4287	0.3726	370.5	2.644	5.915
383.15	10.0527	3.1131	0.4808	476.1	2.610	6.166
388.15	9.9467	3.9669	0.6166	608.7	2.576	6.411
393.15	9.8115	5.0372	0.7880	776.0	2.544	6.654
398.15	9.6400	6.3649	1.0020	984.8	2.512	6.892
403.15	9.4229	8.0173	1.2701	1246.4	2.480	7.128
408.15	9.1497	10.0622	1.6039	1572.2	2.450	7.360
413.15	8.8070	12.4840	2.0021	1960.8	2.420	7.581
418.15	8.3829	15.3538	2.4772	2424.5	2.391	7.793
423.15	7.8612	18.7424	3.0419	2975.7	2.363	7.998
428.15	7.2255	22.7937	3.7212	3638.7	2.336	8.199
433.15	6.4518	27.5238	4.5196	4417.9	2.309	8.393
$\ln p = 25.5 - 7418.3/T$			$r^2=0.9999$	$\Delta_{\text{vap}}H_m(405.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 61.7 \pm 0.1$		
$\langle \Delta_{\text{vap}}H_m(2\text{ABF}, 405.65 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 61.6 \pm 0.2$						

Por medio del ajuste de las tres series experimentales se obtuvo la ecuación 68 la cual muestra la dependencia de la presión de vapor con la temperatura para el 2ABF en el intervalo de (378.15–433.15) K. En dicha ecuación se muestra la incertidumbre asociada a la intersección y a la pendiente, se obtuvo un coeficiente de correlación de $r^2 = 0.9992$. El procedimiento para calcular las incertidumbres asociadas a la pendiente y a la intersección se muestran en el anexo 4

$$\ln(p/\text{Pa}) = (25.5 \pm 0.1) - (7400.1 \pm 38.4) \text{ K} (1/T) \quad (68)$$

En la figura 29 se presenta el gráfico de $\ln p$ vs $1/T$ para los cuatro compuestos estudiados.

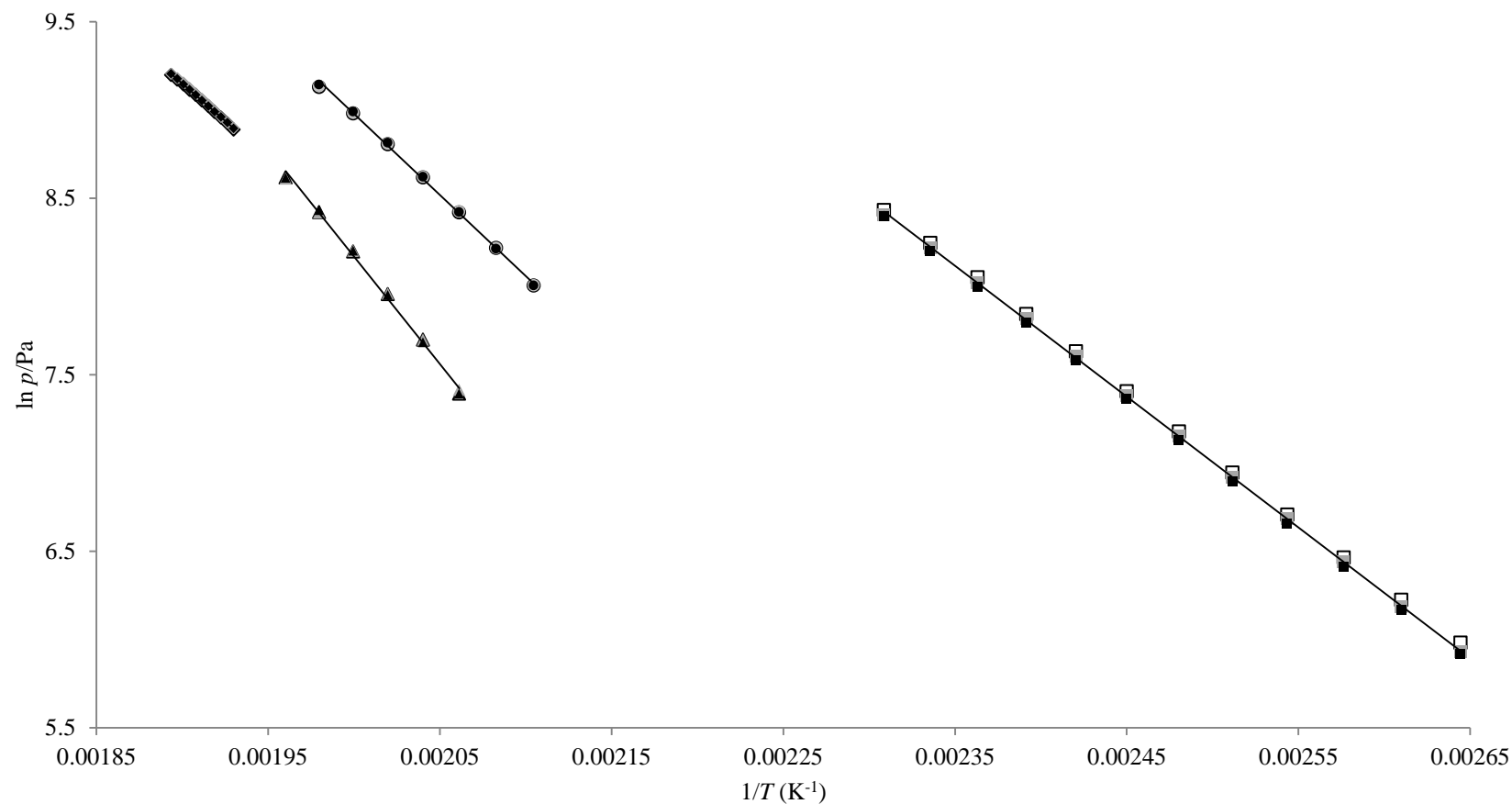


Figura 29. Gráfico de $(\ln p/\text{Pa})$ contra $1/T$ de la fase líquida de cada compuesto:

- | | | | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| ○ ABF2C serie 1 | ● ABF2C serie 2 | ● ABF2C serie 3 | △ AI2C serie 1 | ▲ AI2C serie 2 | ▲ AI2C serie 3 |
| ◇ ABT2C serie 1 | ◇ ABT2C serie 2 | ◆ ABT2C serie 3 | □ 2ABF serie 1 | ■ 2ABF serie 2 | ■ 2ABF serie 3 |

Los valores experimentales de entalpías molares de fusión y vaporización se calcularon a $T = 298.15$ K utilizando la correlación sugerida por Chickos et al. [72]. Para este propósito se utilizaron las ecuaciones 69 y 70. Con estos valores corregidos se derivó la entalpía de sublimación a la temperatura de 298.15 usando la ecuación 71. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 33.

$$\Delta_{\text{fus}}H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}}) + 0.0544 (298.15 \text{ K} - T_{\text{fus}}) \quad (69)$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{vap}}H_m(T) + 0.0642 (T_{\text{med}} - 298.15 \text{ K}) \quad (70)$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H_m(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K}) \quad (71)$$

Tabla 33. Valores de entalpías de fusión y vaporización a la temperatura experimental y a la temperatura de 298.15 K

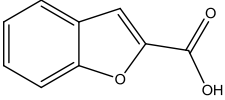
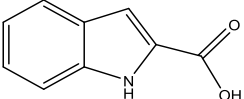
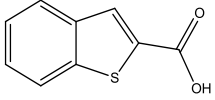
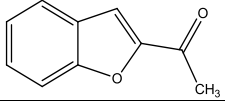
Compuesto	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H_m(298.15 \text{ K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m(T_{\text{med}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
ABF2C	27.2 ± 0.1	17.9 ± 0.1	75.9 ± 1.1	88.2 ± 1.1	106.1 ± 1.1
AI2C	23.0 ± 0.1	12.9 ± 0.1	95.9 ± 3.2	108.9 ± 3.2	121.8 ± 3.2
ABT2C	31.4 ± 0.1	19.5 ± 0.1	70.5 ± 0.3	84.9 ± 0.3	104.4 ± 0.3
2ABF	21.3 ± 0.1	19.1 ± 0.1	61.6 ± 0.2	68.5 ± 0.2	87.6 ± 0.2

La combinación de la entalpía estándar molar de formación en fase cristalina con la entalpía estándar molar de sublimación produce la entalpía estándar molar de formación en fase gaseosa a la $T = 298.15$ K para cada uno de los compuestos estudiados. Estos valores se presentan en la tabla 34.

Las entalpías de sublimación proveen información de las interacciones intermoleculares presentes en la fase cristalina. De acuerdo a los valores de la entalpía de sublimación de tabla 33 el AI2C es el compuesto que presenta interacciones más intensas en la fase cristalina, debido probablemente las interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno (figura 23). Estas interacciones son menos intensas en el ABF2C y en el ABT2C, cuyas entalpías de sublimación son muy semejantes.

Si se compara al ABF2C y el 2ABF cuya diferencia estructural es la presencia del grupo carboxílico o acetilo en la posición dos respectivamente, se observa que el primero presenta valores mayores de entalpías de vaporización y sublimación este comportamiento es de esperarse, ya que el grupo carboxilo puede formar puentes de hidrógeno, en cambio en el grupo acetilo esta interacción no se observa.

Tabla 34. Entalpías estándar molar de formación y de sublimación a $T = 298.15$ K de los compuestos estudiados.

Compuesto	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
ABF2C 	-455.2 ± 1.4	106.1 ± 1.1	-349.1 ± 1.8
AI2C 	-322.9 ± 1.4	121.8 ± 3.2	-200.1 ± 3.5
ABT2C 	-325.4 ± 1.7	104.4 ± 0.3	-221.0 ± 1.7
2ABF 	-239.6 ± 1.7	87.6 ± 0.2	-152.0 ± 1.7

La entalpía de formación de la fase gaseosa depende de la energía intrínseca de la molécula, es decir, de las energías de los enlaces y de las interacciones intramoleculares. Por lo tanto, la molécula que contenga los enlaces e interacciones intramoleculares más fuertes es aquella que libera mayor energía en su reacción de formación. Esto explica porque el ABF2C tiene una entalpía de formación más negativa ya que posee el enlace C–O que es el más fuerte relativo a los otros dos (tabla 21). En el caso del AI2C y ABT2C, aunque el enlace C–N es más fuerte que el enlace C–S, el efecto de las interacciones intramoleculares en el ABT2C contribuye en mayor medida de tal forma, éste tiene una entalpía de formación más negativa que el AI2C.

Con los datos obtenidos se calcularon los incrementos entálpicos debido a la variación del heteroátomo. De la figura 30 se observa que al sustituir el átomo de oxígeno por átomos nitrógeno o por un azufre hay un gasto energético de 149.0 ± 3.9 y 128.1 ± 2.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Al sustituir el átomo de nitrógeno por un átomo de azufre se liberan 20.9 ± 3.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Estos valores son de gran importancia ya que se tiene un valor exacto a la variación energética al cambiar el heteroátomo en este tipo de estructuras. Con estos valores se puede mejorar o implementar un nuevo valor de contribución a la entalpía de formación de la fase gaseosa en este tipo de estructuras.

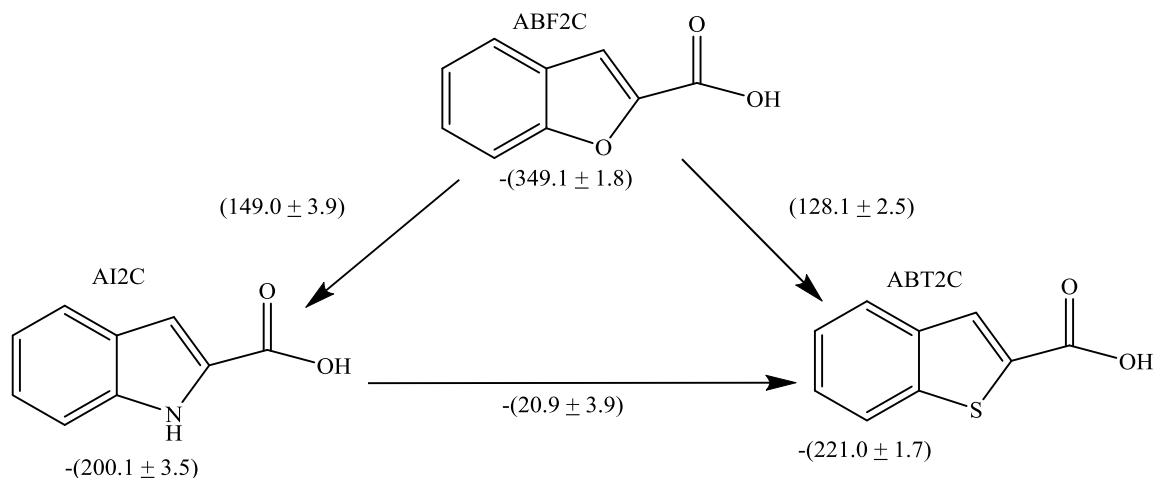


Figura 30. Diferencias en las $\Delta_f H^\circ(g)$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre la serie de ABF2C, AI2C y ABT2C.

Este comportamiento también se ha observado en la serie de los ácidos 2-furancarboxílico (2FCA), 2-pirrolcarboxílico (2PCA) y 2-tiofencarboxílico (2TCA) cuyas entalpías estándar molar de formación en fase gaseosa a $T = 298.15 \text{ K}$ son $(-410.3 \pm 2.1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [73], ácido 2-pirrolcarboxílico $(-286.3 \pm 1.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [74], y ácido 2-tiofencarboxílico $(-259.2 \pm 1.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [75], Comparando esta serie de compuestos se observan diferencias en los valores de entalpía de formación del mismo orden de magnitud (figura 31).

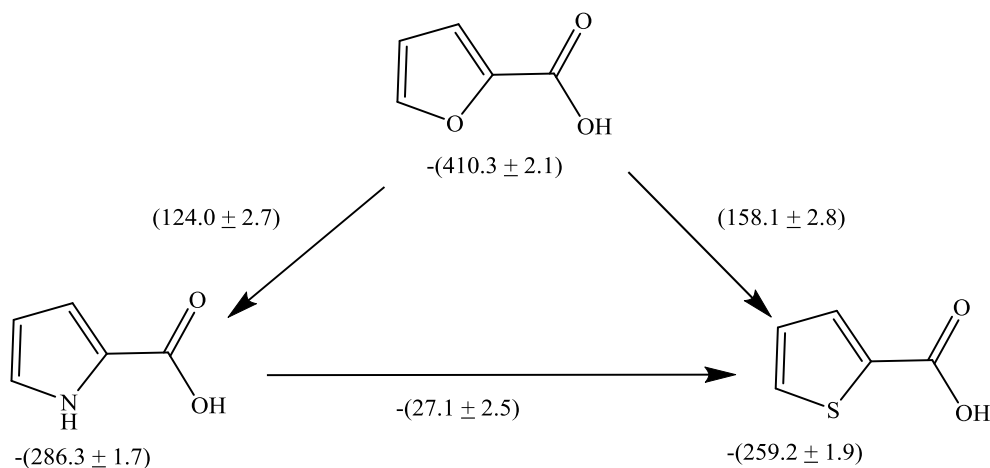


Figura 31. Diferencias en las $\Delta_f H^\circ(g)$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre la serie de 2FCA, 2PCA y 2TCA.

Con los datos disponibles en la literatura, se calcularon los incrementos entálpicos por la inserción del grupo carboxilo en el benzofurano, indol y benzotiofeno. Las entalpías estándar molar de formación en fase gaseosa a $T = 298.15 \text{ K}$ son $(13.6 \pm 0.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [76], $(164.3 \pm 1.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [77] y

(166.3 ± 0.5) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [78] respectivamente como se muestra en la figura 32. Esta figura muestra que la sustitución de un átomo de hidrógeno por un grupo carboxilo produce una estabilización significativa en los anillos fusionados, lo cual se debe a una deslocalización electrónica entre este grupo y los anillos fusionados. De los tres compuestos, el benzotiofeno es el que sufre una mejor estabilización. Con este análisis se tiene un valor exacto de la contribución en la entalpía de formación de la fase gaseosa cuando se introduce un grupo COOH en la posición 2 de anillo de benzofurano, indol y benzotiofeno

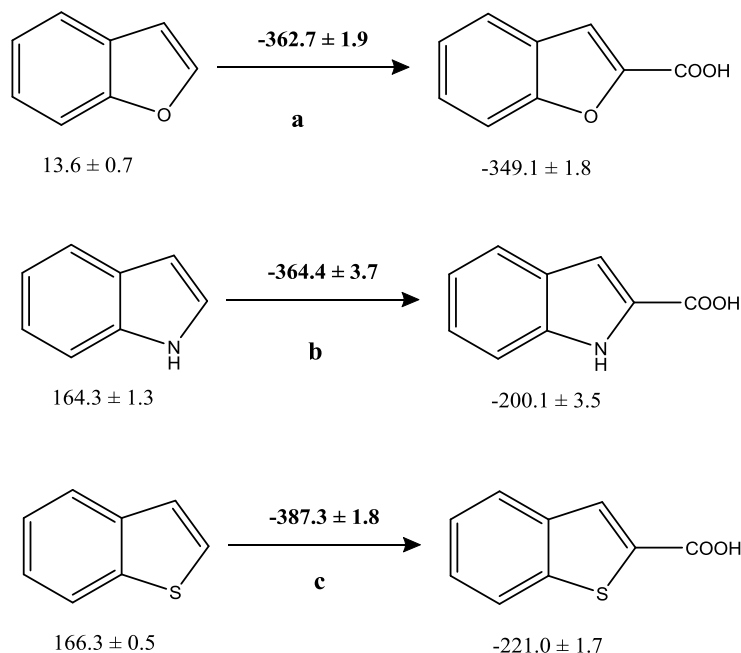


Figura 32. Incrementos entálpicos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) debidos la introducción de un grupo COOH en la posición 2 de (a) benzofurano, (b) indol y (c) benzotiofeno.

Los valores obtenidos en este trabajo debido a la introducción de un grupo COOH son comparables con los obtenidos en otros reportes publicados, tal es el caso de la introducción de dicho grupo a las estructuras de furano, pirrol y tiofeno para formar sus respectivos ácidos 2-carboxil sustituidos. Las entalpías estándar molar de formación en fase gaseosa a $T = 298.15$ K son para furano (34.8 ± 0.7) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [79], pirrol (108.3 ± 0.5) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [80] y tiofeno (115.0 ± 1.0) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [81], como se muestra en la figura 33.

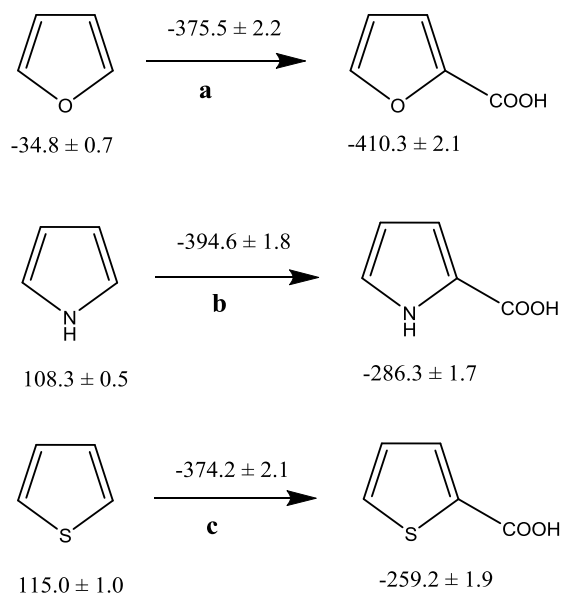


Figura 33. Incrementos entálpicos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) debidos a la introducción de un grupo COOH en la posición 2 de (a) furano, (b) pirrol y (c) tiofeno.

La diferencia entálpica al sustituir el átomo de hidrógeno de la posición 2 del benzofurano por un grupo acetilo se muestra en la figura 34. De esta figura se observa que el grupo carboxilo ofrece un mayor efecto estabilizante que el grupo acetilo en $-(197.0 \pm 2.5) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta diferencia se puede atribuir a dos factores: a la deslocalización electrónica entre el grupo carboxilo y los anillos fusionados y a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular en el ABF2C, estos fenómenos no se observan en el 2ABF.

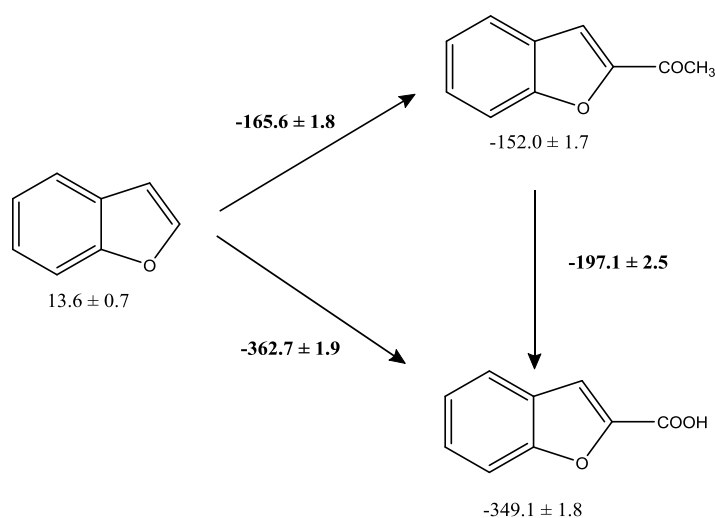


Figura 34. Incrementos entálpicos ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) debidos a la introducción de un grupo carboxilo y acetilo en la posición 2 de benzofurano.

5.4 Métodos de estimación

5.4.1 Estimación de la temperatura y entalpía de fusión

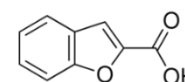
5.4.1.1 Método de Simamora y Yalkowsky

Para los cuatro compuestos estudiados se obtiene un valor de $\sigma = 1$, Los descriptores utilizados se presentan en la tabla 35, y los cálculos se muestran en las tablas 36–39.

Tabla 35. Descriptores moleculares empleados para estimar la temperatura y entalpía de fusión de los compuestos estudiados por el método de Simamora Yalkowsky.

CHAR	Carbono sp^2 enlazado a un hidrógeno
CBR	Carbono sp^2 cabeza de puente
Y-COOH	Carboxilo enlazado a un carbono sp^2
RYY-O	Oxígeno enlazado a dos carbonos sp^2 en un anillo
RYY-NH	Grupo NH enlazado a dos carbonos sp^2 en un anillo
RYY-S	Azufre enlazado a dos carbonos sp^2 en un anillo
Y-CH ₃	Metilo enlazado a un carbono sp^2
YY-CO	Grupo ceto enlazado a dos carbonos sp^2
CBIP	Carbono involucrado en enlaces sp^2-sp^2 y sp^2-sp

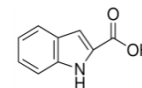
Tabla 36. Contribución de los descriptores moleculares a la entalpía y temperatura de fusión del ABF2C.



Grupo	n_i	m_i	$n_i m_i$
CHAR	5	1940	9700
CBR	2	97	194
Y-COOH	1	14690	14690
RYY-O	1	2490	2490
CBIP	1	-2140	-2140

$$\Delta_{\text{fus}}H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = \sum n_i m_i = 24\,934$$

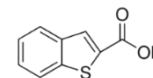
$$T_{\text{fus}} = 441.31 \text{ K}$$

Tabla 37. Contribución de los descriptores moleculares a la entalpía y temperatura de fusión del AI2C.

Grupo	n_i	m_i	$n_i m_i$
CHAR	5	1940	9700
CBR	2	97	194
Y-COOH	1	14690	14690
RYY-NH	1	6920	6920
CBIP	1	-2140	-2140

$T_{\text{fus}} = 519.72 \text{ K}$

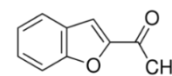
$\Delta_{\text{fus}}H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = \sum n_i m_i = 29\,364$

Tabla 38. Contribución de los descriptores moleculares a la entalpía y temperatura de fusión del ABT2C.

Grupo	n_i	m_i	$n_i m_i$
CHAR	5	1940	9700
CBR	2	97	194
Y-COOH	1	14690	14690
RYY-S	1	2690	2690
CBIP	1	-2140	-2140

$T_{\text{fus}} = 444.85 \text{ K}$

$\Delta_{\text{fus}}H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = \sum n_i m_i = 25\,134$

Tabla 39. Contribución de los descriptores moleculares a la entalpía y temperatura de fusión del 2ABF.

Grupo	n_i	m_i	$n_i m_i$
CHAR	5	1940	9700
CBR	3	97	291
RYY-O	1	2490	2490
Y-CH ₃	1	2600	2600
YY-CO	1	3390	3390
CBIP	1	-2140	-2140

$T_{\text{fus}} = 287.33 \text{ K}$

$\Delta_{\text{fus}}H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = \sum n_i m_i = 16\,234$

5.4.1.2 Método de Jain–Yang–Yalkowsky

Para los cuatro compuestos estudiados se obtiene un valor de $\sigma = 1$, los grupos empleados para los cálculos se muestran en la tabla 40. Los cálculos se muestran en las tablas 41–44.

Tabla 40. Valores de los grupos empleados para estimar la temperatura y entalpía de fusión de los compuestos estudiados por el método de Jain–Yang–Yalkowsky.

CH _{ar}	Enlace de C–H donde el carbono es aromático
Y–COOH	Grupo carboxilo unido a un átomo con hibridación sp ²
C _{br}	Carbono cabeza de puente
C _{ar}	Carbono aromático
O _{ar}	Oxígeno aromático
NH _{ar}	Grupo NH aromático
S _{ar}	Azufre aromático
X >C=O	Grupo ceto enlazado a un átomo sp ³
Y–CH ₃	Grupo metilo enlazada a un átomo sp ²

Tabla 41. Estimación de la temperatura y la entalpía de fusión del ABF2C por el método de Jain–Yang–Yalkowsky.

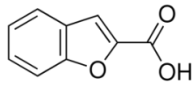
$\sigma = 1$	SP3 = 0	SP2 = 1	RING = 2	
$\Phi = 2.435^{SP3+0.5 SP2+0.5 RING-1} = 2.435^{0+0.5(1)+0.5(2)-1} = 1.5604$				
Grupo	n_i	m_i	$n_i m_i$	
CH _{ar}	5	1.642	8.210	
Y–COOH	1	11.931	11.931	
C _{ar}	1	-0.561	-0.561	
C _{br}	2	0.187	0.374	
O _{ar}	1	2.396	2.396	
			$\Delta_{fus}H/(kJ \cdot mol^{-1}) = \sum n_i m_i = 22.350$	
$T_{fus} = 416.21 \text{ K}$				

Tabla 42. Estimación de la temperatura y la entalpía de fusión del AI2C por el método de Jain–Yang–Yalkowsky.

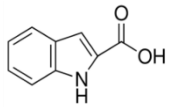
$\sigma = 1$	SP3 = 0	SP2 = 1	RING = 2	
$\Phi = 2.435^{SP3+0.5 SP2+0.5 RING-1} = 2.435^{0+0.5(1)+0.5(2)-1} = 1.5604$				
Grupo	n_i	m_i	$n_i m_i$	
CH _{ar}	5	1.642	8.210	
Y–COOH	1	11.931	11.931	
C _{ar}	1	-0.561	-0.561	
C _{br}	2	0.187	0.374	
NH _{ar}	1	8.636	8.636	
				$\Delta_{fus}H/(kJ \cdot mol^{-1}) = \sum n_i m_i = 28.590$
				$T_{fus} = 532.41 \text{ K}$

Tabla 43. Estimación de la temperatura y la entalpía de fusión del ABT2C por el método de Jain–Yang–Yalkowsky.

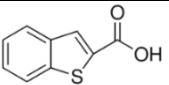
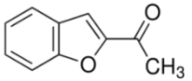
$\sigma = 1$	SP3 = 0	SP2 = 1	RING = 2	
$\Phi = 2.435^{SP3+0.5 SP2+0.5 RING-1} = 2.435^{0+0.5(1)+0.5(2)-1} = 1.5604$				
Grupo	n_i	m_i	$n_i m_i$	
CH _{ar}	5	1.642	8.210	
Y–COOH	1	11.931	11.931	
C _{ar}	1	-0.561	-0.561	
C _{br}	2	0.187	0.374	
S _{ar}	1	2.915	2.915	
				$\Delta_{fus}H/(J \cdot mol^{-1}) = \sum n_i m_i = 22.869$
				$T_{fus} = 425.87 \text{ K}$

Tabla 44. Estimación de la temperatura y la entalpía de fusión del 2ABF por el método de Jain–Yang–Yalkowsky.

$\sigma = 1$	SP3 = 0	SP2 = 1	RING = 2	
$\Phi = 2.435^{SP3+0.5 SP2+0.5 RING-1} = 2.435^{0+0.5(1)+0.5(2)-1} = 1.5604$				
Grupo	n_i	m_i	$n_i m_i$	
CH _{ar}	5	1.642	8.210	
C _{ar}	1	-0.561	-0.561	
C _{br}	2	0.187	0.374	
O _{ar}	1	2.396	2.396	
X >C=O	1	4.571	4.571	
Y–CH ₃	1	2.688	2.688	
				$\Delta_{fus}H/(kJ \cdot mol^{-1}) = \sum n_i m_i = 17.678$
				$T_{fus} = 329.20 \text{ K}$

Los valores finales y su comparación con los valores experimentales se muestran en las tablas 45 y 46. Entre paréntesis se muestra el porcentaje de error respecto al valor obtenido experimentalmente. Éste fue calculado con la ecuación 68:

$$\% \text{ error} = \frac{|\text{valor experimental} - \text{valor estimado}|}{\text{valor experimental}} \times 100 \quad (72)$$

Tabla 45. Valores de la T_{fus} obtenidos experimentalmente y por métodos de estimación de los compuestos de estudio.

Método	ABF2C	AI2C	ABT2C	2ABF
	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$
Experimental	469.78 ± 0.09	483.08 ± 0.13	517.77 ± 0.09	338.98 ± 0.15
Simamora– Yalkowsky	441.31 (6.1 %)	519.72 (7.6 %)	444.85 (14.1 %)	287.33 (15.2 %)
Jain–Yang– Yalkowsky	416.21 (11.4 %)	532.41 (10.2 %)	425.87 (17.8 %)	329.20 (2.9 %)

Tabla 46. Valores de la $\Delta_{\text{fus}}H$ obtenidos experimentalmente y por métodos de estimación de los compuestos de estudio.

Método	ABF2C	AI2C	ABT2C	2ABF
	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
Experimental	27.16 ± 0.06	22.96 ± 0.08	31.39 ± 0.01	21.31 ± 0.02
Simamora– Yalkowsky	24.93 (8.2 %)	29.36 (27.9 %)	25.13 (19.9 %)	16.23 (23.8 %)
Jain–Yang– Yalkowsky	22.35 (17.7 %)	28.59 (24.5 %)	22.87 (27.1 %)	17.68 (17.0 %)

De acuerdo con la tabla 45 el método que ofrece mejores resultados para estimar la temperatura de fusión es el propuesto por Simamora-Yalkowsky, el cual estima mejores resultados para el ABF2C, AI2C y 2ABF, sin embargo, el método de Jain-Yang-Yalkowsky es el que predice el mejor valor para el 2ABF. Un comportamiento semejante se observa en la estimación de la entalpía de fusión, los resultados de la tabla 46 muestran que el método de Simamora-Yalkowsky ofrece mejor resultado para

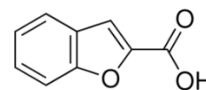
el ABF2C y ABT2C, y el método de Jain-Yang-Yalkowsky ofrece la mejor estimación para el AI2C y 2ABF. Se observa entonces que el método de Simamora-Yalkowsky ofrece, relativamente, mejores resultados para los compuestos que contienen ácidos carboxílicos los cuales pueden formar puentes de hidrógeno con moléculas vecinas. En cambio, el método de Jain-Yang-Yalkowsky ofrece el mejor resultado para el compuesto que no presenta este tipo de interacciones.

5.4.2 Estimación de entalpía de formación de las fases cristalina y gaseosa a 298.15 K

Los grupos utilizados en las estimaciones se muestran en la tabla 47, los cálculos de las estimaciones de propiedades termoquímicas de los compuestos estudiados, como lo proponen Domalski y Hearing se muestran en las tablas 48–51.

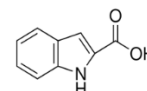
Tabla 47. Descripción de los grupos utilizados en las estimaciones por el método de Domalski–Hearing.

$C_B-(H)(C_B)_2$	Átomo de carbono de anillo aromático enlazado a un hidrógeno y a otros dos carbonos aromáticos de anillo
$C_{BF}-(C_{BF})(C_B)_2$	Átomo de carbono de anillo aromático fusionado enlazado a otro carbono de anillo aromático fusionado y a otros carbonos de anillo aromático (como los carbonos que fusionan los dos anillos aromáticos del naftaleno)
$C_B-(CO)(C_B)_2$	Átomo de carbono de anillo aromático enlazado a un carbonilo y a dos carbonos de anillo aromático
$CO-(O)(C_B)$	Carbonilo enlazado a un átomo de oxígeno y a un carbono de anillo aromático
$O-(H)(CO)$	Átomo de oxígeno enlazado a un átomo de oxígeno y a un carbonilo
$O-(C_B)_2$	Átomo de oxígeno enlazado a dos carbonos de anillo aromático
$C-(H)_3(CO)$	Átomo de carbono enlazado a tres hidrógenos y a un carbonilo
$CO-(C)(C_B)$	Carbonilo enlazado a un carbono y a un carbono de anillo aromático
$S-(C_B)_2$	Átomo de azufre enlazado a dos carbonos de anillo aromático
$N-(H)(C_B)_2$	Átomo de nitrógeno enlazado a un átomo de hidrógeno y a dos carbonos de anillo aromáticos
Furano rsc	Corrección por tensión de anillo del furano
Pirrol rsc	Corrección por tensión de anillo de pirrol
Tiofeno rsc	Corrección por tensión de anillo de tiofeno

Tabla 48. Estimación de la entalpía de formación de las fases cristalina y gaseosa a $T = 298.15$ K del ABF2C con el método de Domalsky–Hearing.

Estimación de entalpía de formación en fase cristalina a 298.15 K			
Grupo	Frecuencia	Contribución	Total
$C_B-(H)(C_B)_2$	5	6.53	32.65
$C_{BF}-(C_{BF})(C_B)_2$	2	14.10	28.20
$C_B-(CO)(C_B)_2$	1	8.15	8.15
$CO-(O)(C_B)$	1	-145.00	-145.00
$O-(H)(CO)$	1	-282.15	-282.15
$O-(C_B)_2$	1	-96.20	-96.20
			$\Delta_f H^\circ (cr)/kJ \cdot mol^{-1} = -454.35$

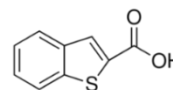
Estimación de entalpía de formación en fase gaseosa a 298.15 K			
Grupo	Frecuencia	Contribución	Total
$C_B-(H)(C_B)_2$	5	13.81	69.05
$C_{BF}-(C_{BF})(C_B)_2$	2	20.10	40.20
$C_B-(CO)(C_B)_2$	1	15.50	15.50
$CO-(O)(C_B)$	1	-125.00	-125.00
$O-(H)(CO)$	1	-254.30	-254.30
$O-(C_B)_2$	1	-77.66	-77.66
Furano rsc	1	-12.18	-12.18
			$\Delta_f H^\circ (g)/kJ \cdot mol^{-1} = -344.39$

Tabla 49. Estimación de la entalpía de formación de las fases cristalina y gaseosa a $T = 298.15$ K del AI2C con el método de Domalsky–Hearing.

Estimación de entalpía de formación en fase cristalina a 298.15 K			
Grupo	Frecuencia	Contribución	Total
$C_B-(H)(C_B)_2$	5	6.53	32.65
$C_{BF}-(C_{BF})(C_B)_2$	2	14.10	28.20
$C_B-(CO)(C_B)_2$	1	8.15	8.15
$CO-(O)(C_B)$	1	-145.00	-145.00
$O-(H)(CO)$	1	-282.15	-282.15
$N-(H)(C_B)_2$	1	45.40	45.40
Pirrol rsc	1	17.57	17.84
			$\Delta_f H^\circ (cr)/kJ \cdot mol^{-1} = -294.84$

Tabla 49. Continuación.

Estimación de entalpía de formación en fase gaseosa a 298.15 K			
Grupo	Frecuencia	Contribución	Total
C _B –(H)(C _B) ₂	5	13.81	69.05
C _{BF} –(C _{BF})(C _B) ₂	2	20.10	40.20
C _B –(CO)(C _B) ₂	1	15.50	15.50
CO–(O)(C _B)	1	–125.00	–125.00
O–(H)(CO)	1	–254.30	–254.30
N–(H)(C _B) ₂	1	83.55	83.55
Pirrol rsc	1	–30.48	–30.48
			$\Delta_f H^\circ(\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -201.48$

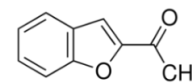
Tabla 50. Estimación de la entalpía de formación de las fases cristalina y gaseosa a $T = 298.15$ K del ABT2C con el método de Domalsky-Hearing.

Estimación de la entalpía de formación en fase cristalina a 298.15 K			
Grupo	Frecuencia	Contribución	Total
C _B –(H)(C _B) ₂	5	6.53	32.65
C _{BF} –(C _{BF})(C _B) ₂	2	14.10	28.20
C _B –(CO)(C _B) ₂	1	8.15	8.15
CO–(O)(C _B)	1	–145.00	–145.00
O–(H)(CO)	1	–282.15	–282.15
S–(C _B) ₂ *	1	93.02	93.02
			$\Delta_f H^\circ(\text{cr})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -265.13$

Estimación de entalpía de formación en fase gaseosa a 298.15 K			
Grupo	Frecuencia	Contribución	Total
C _B –(H)(C _B) ₂	5	69.05	69.05
C _{BF} –(C _{BF})(C _B) ₂	2	40.20	40.20
C _B –(CO)(C _B) ₂	1	15.50	15.50
CO–(O)(C _B)	1	–125.00	–148.82
O–(H)(CO)	1	–254.30	–42.26
S–(C _B) ₂	1	102.60	102.60
Tiofeno rsc	1	–43.54	–43.54
			$\Delta_f H^\circ(\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -195.49$

*La contribución del grupo S-(C_B)₂ no se encuentra en fase sólida por lo que se presenta el valor de su contribución en fase líquida.

Tabla 51. Estimación de la entalpía de formación de las fases cristalina y gaseosa a $T = 298.15$ K del 2ABF en fase cristalina con el método de Domalsky-Hearing.



Estimación de la entalpía de formación a 298.15 K en fase cristalina			
Grupo	Frecuencia	Contribución	Total
C _B -(H)(C _B) ₂	5	6.53	32.65
C _{BF} -(C _{BF})(C _B) ₂	2	14.10	28.20
C _B -(CO)(C _B) ₂	1	8.15	8.15
CO-(C)(C _B)	1	-143.70	-143.70
C-(H) ₃ (CO)	1	-46.74	-46.74
O-(C _B) ₂	1	-96.20	-96.20
			$\Delta_f H^\circ(\text{cr})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -217.64$
Estimación de entalpía de formación en fase gaseosa a 298.15 K			
Grupo	Frecuencia	Contribución	Total
C _B -(H)(C _B) ₂	5	13.81	69.05
C _{BF} -(C _{BF})(C _B) ₂	2	20.10	40.20
C _B -(CO)(C _B) ₂	1	15.50	15.50
CO-(C)(C _B)	1	-148.82	-148.82
C-(H) ₃ (CO)	1	-42.26	-42.26
O-(C _B) ₂	1	-77.66	-77.66
Furano rsc	1	-12.18	-12.18
			$\Delta_f H^\circ(\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -156.17$

Los valores finales y su comparación con los valores experimentales se muestran en las tablas 52 y 53. Entre paréntesis se muestra el porcentaje de error respecto al valor obtenido experimentalmente. Éste fue calculado con la ecuación 68

Tabla 52. Valores de $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ obtenidos experimentalmente y por métodos de estimación a 298.15 K en fase cristalina de los compuestos de estudio.

Método	ABF2C	AI2C	ABT2C	2ABF
	$-\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$-\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$-\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$-\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
Experimental	455.2 ± 1.4	322.9 ± 1.4	325.12 ± 1.7	239.6 ± 1.7
Domalski–Hearing	454.35 (0.2 %)	294.84 (8.7 %)	265.13 (18.5 %)	217.64 (9.2 %)

Tabla 53. Valores de $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ obtenidos experimentalmente y por métodos de estimación a 298.15 K en fase gaseosa de los compuestos de estudio.

Método	ABF2C	AI2C	ABT2C	2ABF
	$-\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$-\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$-\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$-\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
Experimental	349.1 ± 1.8	200.1 ± 3.5	221.0 ± 1.7	152.0 ± 1.7
Domalski–Hearing	344.39 (1.3 %)	201.48 (2.3 %)	195.49 (11.5 %)	156.17 (2.7 %)

Para el caso de la entalpía de formación de las fases cristalina y gaseosa por el método de Domalski y Hearing ofrece resultados con menor error para compuestos que contengan átomos de CHO y los resultados con mayor error son aquellos que contengan CHOS, probablemente esto se deba a que en su análisis, la familia CHO son la más abundante categoría de sustancias orgánicas con datos disponibles.

Los resultados de estimación de la entalpía de formación de la fase gaseosa presentan el menor porcentaje de error comparado con los demás parámetros calculados, excepto para el caso del derivado del tiofeno. Por lo tanto se puede considerar que los valores de Domalski y Hearing ofrecen una buena estimación para la entalpía de formación de la fase gaseosa.

6. CONCLUSIONES

1. Los valores de energía y entalpía de combustión de los ácidos benzofuran-2-carboxílico, indol-2-carboxílico y benzotiofen-2-carboxílico muestran que se libera una mayor energía conforme la fuerza del enlace carbono-heteroátomo disminuye.
2. Los valores de entalpía de formación de la fase cristalina muestran que el ácido benzofuran-2-carboxílico libera una mayor energía en su reacción de formación lo cual se atribuye a que de los compuestos estudiados posee el enlace más fuerte: C-O.
3. El ABF2C posee un valor de entalpía de formación más negativa comparado con el 2ABF debido a que posee un grupo carboxilo el cual le permite formar puentes de hidrógeno intermoleculares, en cambio en el 2ABF el poseer un grupo carboxilo este fenómeno no se observa.
4. Los valores de entalpía de sublimación muestran que el ácido indol-2-carboxílico es el compuesto que presenta las interacciones intermoleculares más intensas en la fase cristalina, lo cual se atribuye a que se tienen dos enlaces donadores de hidrógeno: el enlace N-H del anillo del indol y el enlace O-H del grupo carboxilo, ambos puntos actúan como sitios donadores de hidrógeno con los cuales se puede formar un enlace por puente de hidrógeno, en el cambio en los otros compuestos solo se tiene un enlace donador de hidrógeno: el enlace O-H del grupo carboxilo.
5. El ABF2C posee un valor de entalpía de sublimación mayor respecto al 2ABF, lo cual se atribuye a las interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno que es capaz de formar al derivado carboxilado.
6. Los valores de entalpía de formación de la fase gaseosa muestran que el ABF2C tiene un valor más negativo debido al enlace C-O que es el más fuerte relativo a los enlaces C-N y C-S. A pesar que el enlace C-N es más fuerte que el enlace C-S, el efecto de las interacciones intramoleculares en el ABT2C contribuye en mayor medida de tal forma, éste tiene una entalpía de formación más negativa que el AI2C.

7. Los incrementos entálpicos al intercambiar los heteroátomos O, N y S en las estructuras estudiadas en la fase gaseosa muestran que se requiere aplicar energía para cambiar el oxígeno por nitrógeno o azufre, en cambio, al sustituir nitrógeno por azufre se libera energía.
8. La sustitución de un átomo de hidrógeno por un grupo carboxilo produce una estabilización significativa en los anillos fusionados, lo cual se debe a una deslocalización electrónica entre este grupo y el resto de la estructura. De los tres compuestos, el benzotiofeno es el que sufre una mejor estabilización.
9. La sustitución de un átomo de hidrógeno del benzofurano por un grupo carboxilo produce un efecto más estabilizante que la sustitución por un grupo acetilo, lo cual se puede atribuir a la deslocalización electrónica y a una posible interacción intermolecular por puente de hidrógeno.
10. Con los datos obtenidos se tiene un valor exacto para: la variación energética al cambiar un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre; la inserción de un grupo carboxilo en el benzofurano, indol y benzotiofeno; y para la inserción de un grupo acetilo en el benzofurano. Con estos valores se puede mejorar o implementar un nuevo valor de contribución a la entalpía de formación de la fase gaseosa en este tipo de estructuras.
11. El método de contribución de grupo para la estimación de la temperatura y la entalpía de fusión ofrece una alta desviación respecto a los valores experimentales, aportan una ideal del orden de magnitud de la propiedad medida.
12. El método de contribución de grupo ofrece una buena aproximación para el cálculo de la entalpía de formación de la fase cristalina y de la fase gaseosa del ácido benzofuran-2-carboxílico, es decir, cuando se considera una molécula que contenga átomos de carbono, hidrógeno u oxígeno en su estructura; el porcentaje de error aumenta conforme se consideran átomos de nitrógeno y azufre.

7. REFERENCIAS

- [1] G. J. Barquin, *Energía: Técnica, Economía y Sociedad*, Ed. Universidad Pontificia Comillas, España, (2004) Cap. 1, 17–19.
- [2] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, *The NBS Tables of chemical Thermodynamic Properties*. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11, Suppl.2 (1982).
- [3] J. McMurry, *Química Orgánica*, 8va. Edición, Editorial Cengage Learning (2012).
- [4] A. L. Lavoisier, *Experiences Sur la Decomposition de l'Air dans le Poulmon et Sur un des Principaux usages de la Respiration Dans l'Economie Anímale*. *Archives de l'Academie des Sciences*. París (1777).
- [5] A. L. Lavoisier, P. S. Laplace, *Memoire Sur la Chaleur*. *Memoires de l'Academie des Sciences*, (1780) 355–408.
- [6] H. Flores, P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 1019–1024.
- [7] H. Flores, Y. I. López, P. Amador, *Thermochim. Acta* 450 (2006) 35–37.
- [8] P. Amador, M. Y. Mata, H. Flores, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 901–905.
- [9] J. Mentado, H. Flores, P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1106–1109.
- [10] E. A. Camarillo, H. Flores, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 425–428.
- [11] H. Flores, E. A. Camarillo, P. Amador, *J. chem. Thermodyn.* 47 (2012) 408–411.
- [12] H. Flores, E. A. Camarillo, J. Mentado, *Thermochim. Acta* 493 (2009) 76–79.
- [13] F. Ramos (2011), *Terموquímica de los Ácidos 2–Furancarboxílico, 2–Pirrolcarboxílico y 2–Tiofencarboxílico*, Tesis de licenciatura, BUAP, Puebla, México.
- [14] R. C. Fuson, J. W. Kneisley, E. W. Kaiser, *Org. Syn. Coll. Vol. III* 209 (1955).
- [15] A. C. De Jongh, J. L. Stevens, *Química Orgánica*, Segunda Edición, Ed. Reverté, España (1984) 1082.
- [16] P. Friedlander, E. Lenk, *Chem. Ber.* 45 (1912) 2083–2090.
- [17] M. W. Farrar, R. Levine, *J. A. Chem. Soc.* 72 (1950) 4433–4436.
- [18] W. Alvin, H. Hung, L. Silvestre, W. Shijun, A. Ciulli, T. L. Blundell, C. Abell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8452–8456.
- [19] Mitsui Petrochemical Industries, Japan, 59197446 A Apr 26 1983.
- [20] G. Quartarone, A. Zingales, T. Bellomi, L. Bonaldo, M. Gajo, G. Gajo, G. Paolucci, *Corrosion* (Houston, TX, United States) (2005), 61(11), 1041–1049.
- [21] D. Son, U. Gyo, *Originated Compounds for the Treatment of Respiratory Tract Diseases*, *Repub. Korea*, KR 1017276, B1, Feb. 25 2011, KR 2010-95825, Oct 1 2010, 19 pp.

- [22] A. J. Johannesson, C. Onkelinx, G. A. Rodan, L. G. Raisz, *Endocrinology* 117 (1985) 1508–1511.
- [23] S. Gronowitz, M. Herslof, R. Svenson, G. Bondesson, O. Magnusson, N. E. Stjernstrom, *Acta Pharm. Suec.* 15 (1978) 368–381.
- [24] A. Friberg, D. Vigil, B. Zhao, D. R. Nathan; B. P. Jason, P. Garcia-Barrantes, M. Pedro, D. Camper, B. A. Chauder, T. Lee, E. T. Olejniczak, F. Stephen, *J. Med. Chem.* 56 (2013)15–30.
- [25] M. E. Wieser, M. Berglund, *Pure Appl. Chem.* 81 (2009) 2131–2156.
- [26] P. A. Gallagher, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 5 Recent advances, techniques and applications*, Elsevier, Hungary (2008)
- [27] W. W. M. Wendlandt, *Thermal Analysis Third Edition*, Wiley-Interscience. New York. (1986).
- [28] G. W. H. Hohne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, Germany (2003).
- [29] User Manual DSC 7 Series DSC 7 Thermal Analysis System Perkin Elmer, 1991.
- [30] R. Sabbah, An Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. P. Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres, *Termochim. Acta* 331 (1999) 93–204.
- [31] <http://www.hydrateweb.org/dsc>; Consultado el 23 de enero de 2014.
- [32] J. L. McNaughton, C. T. Mortimer, *Calorimetría Diferencial de Barrido*, Perkin Elmer Corporation, EUA (1975) 33.
- [33] Levine I. N. *Fisicoquímica Vol 1. 5ta. Edición* Ed. McGraw Hill, España (2002) Cap. 12.
- [34] J. G. Kirkwood, I. Oppenheim: *Chemical Thermodyn.* McGraw-Hill, (1961) 176–177.
- [35] M.E. Minas da Piedade. En *NATO Science Series: Energetics of Stable Molecules and Reactivity Intermediates*. Ed, M.E. Minas da Piedade. Kluwer Academic Publishers (Dordrecht-Boston-London) 1999. Cap. 2.
- [36] M. L. Mc Glashan, *Chem. Thermodyn. 1*, *Especialist Periodical Reports The Chemical Society* (1977).
- [37] Informe de calibración KM0013-07 KGML Metrología, Puebla, Pue. 2007.
- [38] H. Flores, J. Mentado, P. Amador, L. A. Torres, M. Campos, A. Rojas, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 756–759.
- [39] S. Sunner, Thesis, University of Lund, Carl Bloms Boktryckeri, Lund, Sweden, 1949.
- [40] W. N. Hubbard, C. Katz G. Waddington, *J. Phys Chem.* 58 (1954) 142.
- [41] W.N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, *J. Phys. Chem.* 58. (1954) 152–162.
- [42] I. Wadsö, *Science Tools*, 13 (1996), 33–39.
- [43] L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, *J. Therm. Anal. Calor.* 89 (2007) 175–180.
- [44] E. W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand* 10, (1933) 525–558.

- [45] E. J. Prosen, National Bureau of Standards Report 119.
- [46] TA Instruments Thermal Analysis, Specifications SDT Q600, 2010.
- [47] S. W. Benson, *Thermochem. Kinetics*, Wiley, New York (1968).
- [48] J. B. Austin, A Relation Between the Molecular Weight and Melting Points of Organic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 52 (1930) 1049.
- [49] L. B. Kier, L. H. Hall, *Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research*; Academic Press: New York, 1976.
- [50] J. C. Dearden, M. H. Rahman, *Math. Comput. Model.* 11 (1988) 843.
- [51] R. Abramowitz, S. H. Yalkowsky, Melting Point, Boiling Point and Symmetry. *Pharm. Res.* 7 (1990) 942.
- [52] L. Zhao, S. H. Yalkowsky, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3581.
- [53] P. Simamora, H. S. Yalkowsky, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 1405–1409.
- [54] A. Jain, G. Yang, H. S. Yalkowsky, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7618–7621.
- [55] R. M. Dannenfelser, N. Surendren, S. H. Yalkowsky, *Environ. Res.* 1 (1993) 213–292.
- [56] R. M. Dannenfelser, S. H. Yalkowsky, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 1483.
- [57] S. W. Benson, J. H. Buss, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 546–572.
- [58] E. S. Domalski, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22, 4 (1993) 805–1177.
- [59] A. Salmon, D. Dalmazzone, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 36, 1 (2007) 19–58.
- [60] N. Cohen, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25, 6 (1996) 1411–1481.
- [61] National Institute of Standards & Technology, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid Calorimetric Standard (2007) 1–4.
- [62] <http://www.mt.com/GWP> Mettler Toledo, El ABC de la pesada, Good Weighing Practice. Consultado el 21 de agosto de 2013.
- [63] A. T. Dubis, S. J. Grabowski, D. B. Romanowska, T. Misiaszek, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A.* (2002) 10613–10621.
- [64] B. Morzyk–Ociepa, D. Michalska, A. Pietraszko, *Journal of Molecular Structure* 688 (2004) 79–86.
- [65] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Indiana University harper & Row publishers, Inc., New York 1976 Chapter 11.
- [66] A. Thiruvalluvar, S. Silvarani, A. Vadivelu, K. Sithik Alib, V. R. Venkataramanb, *Acta Cryst.* E59 (2003) 395–396.
- [67] W. D. Good, N. K. Smith. *J. Chem. Eng. Data*, 14, 1 (1969) 102–106.
- [68] CODATA, Recommended Key Values for Thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.* 10, (1978) 903–906.

- [69] G. Olofsson G. In *Combustion Calorimetry*, S, Sunner, M. Månsson, Ed. Pergamon Press, Oxford (1979) 137–162.
- [70] N. K. Smith, R. C. Stewart, JR., A. G. Osborn, D. W. Scott, *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 919–926.
- [71] A. G. Osborn, D. R. Douslin, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 229–231.
- [72] J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 271–278.
- [73] M. V. Roux, M. Temprado, P. Jiménez, J. Pérez-Parajón, R. Notario, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 11460–11467.
- [74] A. F. L. O. M. Santos, M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem. A* 113, 35 (2009) 9741–9750.
- [75] M. Temprado, M. V. Roux, P. Jiménez, J. Z. Dávalos, R. Notario, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 11173–11180.
- [76] Steele, W.V., Chirico, R.D., *Thermodynamics and the Hydrodeoxygenation of 2,3-Benzofuran*, Cooperative Agreement No. FC22–83FE60149 (NIPEP-457), IIT Research Institute, NIPEP, Bartlesville, OK 74005, 1990, 1–75
- [77] M. A. V. Ribeiro da Silva, J. I. T. A. Cabral, J. R. B. Gomes, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 12663–12269.
- [78] Sabbah, R., *Bull. Soc. Chim. France*, 9 (1979) 434–437.
- [79] J. B. Pedley, *Thermodynamics Research Center*, College Station, TX, (1994).
- [80] D. W. Scott, W. T. Berg, I. A. Hossenlopp, W. N. Hubbard, J. F. Messerly, S. S. Todd, D. R. Douslin, J. P. McCullough, G. Waddington, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2263–2270.
- [81] W. N. Hubbard, D. W. Scott, F. R. Frow, G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 5855.

ANEXO 1: MÉTODO DE REGNAULT-PFAUNDLER

La velocidad de cambio de temperatura durante los periodos inicial y final puede ser descrita por un modelo de un solo cuerpo que tiene una geometría uniforme. Considerando este modelo, la velocidad de cambio de la temperatura durante los periodos inicial y final puede ser descrita por la ley de Newton de la transferencia de calor, y puede ser escrita como en la ecuación 1:

$$dT/dt = u + k(T_J - T) \quad (1)$$

donde dT/dt es la pendiente en cualquier punto de la curva calorimétrica; u es la velocidad de cambio de la temperatura debida a todos los efectos térmicos constantes como la agitación, evaporación, autocalentamiento del termistor, etc; T es la temperatura; T_J es la temperatura de la chaqueta y k : es la constante de fuga térmica. En sistemas calorimétricos isoperibólicos la constante de fuga térmica es usualmente pequeña debido a que estos sistemas poseen una alta capacidad calorífica y pequeñas conductividades térmicas de los alrededores. Considerando la ecuación 1 para la descripción de la velocidad de cambio de temperatura, el término u representa la velocidad de cambio de temperatura debido a todos los efectos térmicos constantes y que pueden ser derivados de una ecuación de pseudo equilibrio térmico, en el cual se alcanza el equilibrio de intercambio de energía en forma de calor, es decir, se alcanza un equilibrio dinámico, por lo que $dT/dt = 0$:

$$u = k(T_\infty - T_J) \quad (2)$$

Donde T_∞ es la temperatura de convergencia cuando el flujo de calor de la cubeta calorimétrica a los alrededores iguala al flujo de calor debido a todos los efectos térmicos constantes al interior de la cubeta calorimétrica. Si sustituimos u en la ecuación 1, y acomodando se obtiene:

$$dT/dt = k(T_\infty - T_J) + k(T_J - T) \quad (3)$$

$$dT/dt = k(T_\infty - T) \quad (4)$$

Asumiendo que u , k y T_J son constantes. La integración analítica de la ecuación 4 da como resultado una función exponencial la cual describe la temperatura en la cubeta calorimétrica como función del tiempo. Considerando un punto inicial (T_i, t_i) resulta la ecuación 5:

$$T(t) = T_{\infty} - (T_{\infty} - T_i) \exp[-k(t - t_i)] \quad (5)$$

Tomando en cuenta el cambio de temperatura en el tiempo medio de los periodos inicial (t_{mi}), y final (t_{mf}), la ecuación 1 se puede escribir para cada periodo como:

$$(dT/dt)_{t_{mi}} = u + k(T_J - T_{t_{mi}}) \quad (6)$$

$$(dT/dt)_{t_{mf}} = u + k(T_J - T_{t_{mf}}) \quad (7)$$

La constante de fuga térmica se obtiene a partir de las ecuaciones 6 y 7.

$$k = \frac{(dT/dt)_{t_{mi}} - (dT/dt)_{t_{mf}}}{T_{t_{mf}} - T_{t_{mi}}} \quad (8)$$

La temperatura de equilibrio T_{∞} , surge de la ecuación 4 y derivando en cualquier punto de los periodos inicial o final a un tiempo t_z , se obtiene la ecuación 9.

$$T_{\infty} = \frac{(dT/dt)_{t_z}}{k} + T_{t_z} \quad (9)$$

El incremento de temperatura corregido ΔT_c que ocurre durante el periodo principal, puede ser calculado con la ecuación 10:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} - \Delta T_{\text{corr}} \quad (10)$$

Donde T_{t_c} y T_{t_b} son las temperaturas de fin y de inicio del periodo principal respectivamente y ΔT_{corr} corresponde al cambio de temperatura durante el periodo principal el cual ocurre debido al intercambio de calor proveniente de factores ajenos a la reacción de combustión (fuga térmica, el autocalentamiento del sensor de medición y la agitación). ΔT_{corr} puede ser calculada por integración de la ecuación 11 desde un tiempo t_b hasta un tiempo t_c , siempre que, de acuerdo a las supuestos previos, u , k y T_J se mantengan constantes durante el experimento calorimétrico:

$$\Delta T_{\text{corr}} = \int_{t_b}^{t_c} (dT/dt) dt = k \int_{t_b}^{t_c} (T_{\infty} - T) dt \quad (11)$$

Sustituyendo 11 en 10 se obtiene:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} - k \int_{t_b}^{t_c} (T_\infty - T) dt \quad (12)$$

De acuerdo al teorema del valor medio, la integral 11 es igual a:

$$\Delta T_{\text{corr}} = k \int_{t_b}^{t_c} (T_\infty - T) dt = k(T_\infty - T_m) \Delta t \quad (13)$$

Donde T_m es la temperatura media durante el periodo principal, y Δt es la longitud del periodo principal ($t_c - t_b$). La pendiente del periodo inicial, se puede escribir como:

$$dT/dt = k(T_\infty - T_b) \quad (14)$$

Combinando las ecuaciones 13 y 14, se obtiene:

$$\Delta T_{\text{corr}} = [(dT/dt)_i - k(T_m - T_i)] \Delta t \quad (15)$$

El término T_m se evalúa gráficamente. El área que está por debajo de la curva del periodo principal es dividida en un número conveniente de trapecios, de tal manera que se abarque la toda el área de la curva (figura 18).

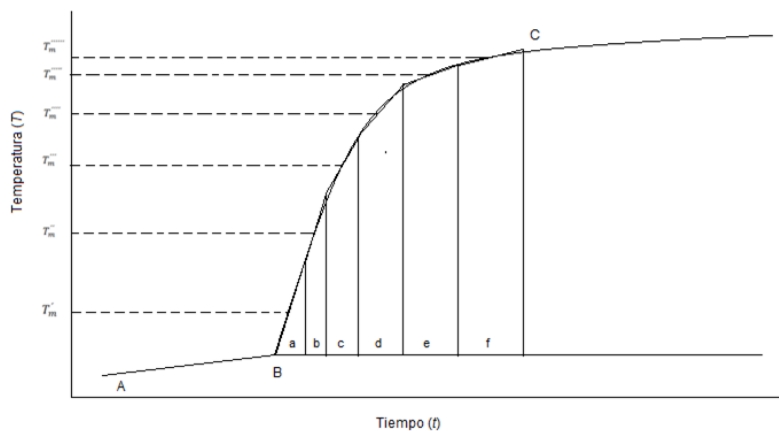


Figura 18. Diagrama que muestra el método de Regnault-Pfaundler para el cálculo del cambio de temperatura corregido.

Para cada uno de estos trapecios, se evalúa una temperatura media y su valor medio ponderado es T_m :

$$T_m = \frac{aT_m' + bT_m'' + cT_m''' + \dots}{a + b + c + \dots} \quad (16)$$

Finalmente, sustituyendo el valor de ΔT_{corr} en la ecuación 10, el cambio de temperatura corregido puede ser escrito como:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} - [(dT/dt)_i - k(T_m - T_i)] \Delta t \quad (17)$$

Similarmente, se puede obtener el cambio de temperatura corregido a partir del periodo final:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} - [(dT/dt)_f - k(T_m - T_f)] \Delta t \quad (18)$$

Las ecuaciones 17 y 18 son llamadas ecuaciones de Regnault-Pfaundler. Los resultados obtenidos por este método son dependientes en gran medida del valor de k . La definición del periodo principal es también de gran importancia ya que define el intervalo de tiempo para integración la numérica del cambio de temperatura. La selección del tiempo t_b , no es problema ya que este generalmente es bien conocido al momento de dar inicio a la reacción. El problema surge en fijar el inicio del periodo final t_c , ya que si es mal fijado, pueden surgir las siguientes consecuencias:

- ▶▶ Mal ajuste en la función, la cual se utiliza para describir los periodos inicial y final.
- ▶▶ Desviaciones sistemáticas en las temperaturas inicial y final del periodo principal.
- ▶▶ Introducción de errores en el cálculo de la pendiente de la curva dT/dt , y en el cálculo de la constante de fuga térmica k , y en la temperatura de convergencia T_∞ .

REFERENCIAS

- [1] I. Wadsö, Science Tools, 13 (1996), 33–39.
- [2] L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, J. Therm. Anal. Calor. 89 (2007) 175–180.

ANEXO 2: CORRECCIONES DE WASHBURN

En el siguiente tratamiento se presentan todas las correcciones que deben ser aplicadas a los datos experimentales de combustión, tanto correcciones calorimétricas, termoquímicas y por supuesto las de Washburn. Se considera un tratamiento completo y riguroso de todas las variables y factores involucrados, donde la única limitante es la precisión alcanzable experimentalmente. El tratamiento consta de 100 pasos:

- ▶▶ Del 1 al 67: se describen los estados inicial y final del proceso isotérmico de la bomba.
- ▶▶ Del 68 al 80: se describen los factores energéticos y datos calorimétricos.
- ▶▶ Del 81 al 100: se describen los cambios en la energía interna.

Los cálculos presentados a continuación corresponden a un experimento del ácido benzotiofen-2-carboxílico.

Estados inicial y final

Sustancia. La sustancia se define como todo el material que sufre combustión y abarca el compuesto al cual se le determinará su energía de combustión, y cualquier otro material combustible, por ejemplo, material auxiliar y el algodón. En los primeros 18 pasos del tratamiento de datos se especifican la fórmula (química o empírica), la masa m , masa molar M , cantidad de sustancia expresada en mol n , densidad ρ , y volumen V de la de los materiales que comprenden la sustancia. Se utilizan primas para distinguir los diferentes tipos de materiales (aceite de parafina, polietileno, algodón, etc.). Los pasos marcados con asterisco (*) denotan datos de entrada y pasos sin asterisco denotan cálculos cuantitativos.

	C_a'	H_b'	O_c'	S_d'	N_e'
(1*) Fórmula del compuesto	9	6	2	1	0
(2*) $m' =$ masa del compuesto				0.83435	g
(3*) $M' =$ masa molar del compuesto				178.20774	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
(4) $n' = m'/M'$				0.00468	mol
(5*) $r' =$ densidad del compuesto				1.48500	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
(6) $V' = m'/1000r'$				0.00056	L
(7) Fórmula del material auxiliar polietileno $\text{CH}_{2.073}$					

(8*)	$m'' =$ masa del material auxiliar	0.00000 g
(9*)	$M'' =$ masa molar del material auxiliar	14.10016 g·mol ⁻¹
(10)	$n'' = m''/M''$	0.00000 mol
(11*)	$r'' =$ densidad del material auxiliar	0.91800 g·cm ⁻³
(12)	$V'' = m''/1000r''$	0.00000 L
Fórmula del material auxiliar aceite de parafina CH ₂		
	$m''' =$ masa del material auxiliar	0.00000 g
	$M''' =$ masa molar del material auxiliar	14.02658 g·mol ⁻¹
	$n''' = m'''/M'''$	0.00000 mol
	$r''' =$ densidad del material auxiliar	0.85700 g·cm ⁻³
	$V''' = m'''/1000r'''$	0.00000 L
(13*)	Fórmula del algodón CH _{1.742} O _{0.901}	
(14*)	$m'''' =$ masa del algodón	0.00605 g
(15*)	$M'''' =$ masa molar del algodón	28.18199 g·mol ⁻¹
(16)	$n'''' = m''''/M''''$	0.00021 mol
(17*)	$r'''' =$ densidad del algodón	1.500 g·cm ⁻³
(18)	$V'''' = m''''/1000r''''$	4.033E-06 L

Los pasos del 19 al 25 enlistan los subíndices a , b , c , d y e los cuales corresponden a la cantidad total de carbono, hidrógeno, oxígeno, oxígeno, azufre y nitrógeno expresada en mol respectivamente. También se calcula para la sustancia: la masa m (sustancia), la masa molar M (sustancia) y la cantidad total de sustancia expresada en mol n (sustancia) involucrada en la combustión.

(19)	$a = n'a' + n''a'' + n'''a''' + n''''a''''$ (C)	0.04235 mol
(20)	$b = n'b' + n''b'' + n'''b''' + n''''b''''$ (H)	0.02847 mol
(21)	$c = n'c' + n''c'' + n'''c''' + n''''c''''$ (O)	0.00956 mol
(22)	$d = n'd' + n''d'' + n'''d''' + n''''d''''$ (S)	0.00468 mol
	$e = n'e' + n''e'' + n'''e''' + n''''e''''$ (N)	0.00000 mol

(23)	$m(\text{sustancia}) = m' + m'' + m''' + m''''$	0.84040 g
(24)	$M(\text{sustancia}) = 12.0107 a + 1.0079 b + 15.9994 c + 32.0650 d + 14.0067 e$	0.84040 g·mol ⁻¹
(25)	$n(\text{sustancia}) = m(\text{sustancia})/M(\text{sustancia})$	1.00000 mol

O₂, N₂ y H₂O en el estado inicial. En los pasos del 26 al 36 se tratan las cantidades de O₂, N₂ y H₂O en la bomba, y la distribución de los mismos entre las fases líquida y gaseosa en el estado inicial del proceso isotérmico de la bomba. Excepto para cálculos estequiométricos, el nitrógeno es tratado como si fuera oxígeno. Esta aproximación se justifica debido a que en primer lugar estos dos gases tienen propiedades físicas similares; la fracción molar de nitrógeno en la bomba es pequeña (en la práctica, menor que el 0.03); y finalmente los errores que se originan por tratar al nitrógeno como oxígeno en el estado inicial son compensados por errores similares que se originan por considerar la misma composición en el estado final.

En las ecuaciones siguientes, los superíndices i y f se usan para designar los estados inicial y final del proceso isotérmico de la bomba respectivamente; los subíndices i y f son reservados para designar los estados inicial y final del proceso real de la bomba.

En los pasos 26, 27 y 28 se enlistan el volumen de la bomba, el volumen de agua que se agrega a la bomba y la presión inicial a 25 °C. El volumen de la bomba se define como el volumen interno considerando el volumen ocupado por el crisol, los electrodos y algún otro accesorio no combustible.

(26*)	$V(\text{bomba}) =$	0.34780 L
(27*)	$V^i(\text{H}_2\text{O total}) =$	0.01000 L
(28*)	$P^i(\text{gas}) =$	30 atm

En los pasos 29 y 30 se calculan la masa y el número de moles de agua, empleando el dato de la densidad a 25 °C y la masa molar del agua, estos valores son: 997.045 g·L⁻¹ y 18.01528 g·mol⁻¹ respectivamente.

(29)	$m^i(\text{H}_2\text{O total}) = 997.045 V^i(\text{H}_2\text{O total})$	9.97045 g
(30)	$n^i(\text{H}_2\text{O total}) = m^i(\text{H}_2\text{O total})/18.01528$	0.55344 mol

El volumen ocupado por la fase gaseosa se obtiene restando el volumen del agua líquida y el volumen de la sustancia al volumen de la bomba. El volumen de H₂O líquida es diferente a Vⁱ(H₂O total) debido a la cantidad de agua vaporizada, la cual es insignificante en este cálculo.

$$(31) \quad V^i(\text{gas}) = V(\text{bomba}) - V^i(\text{H}_2\text{O total}) - V' - V'' - V''' - V'''' \quad 0.33723 \quad \text{L}$$

La concentración de vapor de H₂O saturado en la fase gaseosa a varias presiones, C_w , puede ser representada por la ecuación $C_w = C_o + \alpha P$. Donde C_o es la concentración de vapor de agua saturado en la ausencia de otras fases que a 25 °C tiene un valor de 0.02304 g·L⁻¹. P es la presión de otros gases, la cual para el intervalo de presión de interés no difiere significativamente de la presión total. La constante α es determinada por la naturaleza de la fase gaseosa. Desafortunadamente los valores experimentales no están disponibles para la evaluación de α para el O₂, y es necesario asumir, como lo hizo Washburn, que α tiene el mismo valor para el O₂, N₂ y para el aire. Sin embargo, los datos usados por Washburn para la concentración de vapor de H₂O en N₂ y aire han sido sustituidos por datos determinados por Saddington [4]. El valor de α seleccionado para este análisis es 0.00008 g·L⁻¹·atm⁻¹ a 25 °C. El número de moles de agua en la fase gaseosa, $n^i(\text{H}_2\text{O vap})$, se calcula con la ecuación:

$$(32) \quad n^i(\text{H}_2\text{O vap}) = [C_o + \alpha P^i(\text{gas})] V^i(\text{gas}) / 18.01528 \quad 0.00048 \quad \text{mol}$$

El número de moles de agua líquida, $n^i(\text{H}_2\text{O liq})$, se obtiene por la diferencia:

$$(33) \quad n^i(\text{H}_2\text{O liq}) = n^i(\text{H}_2\text{O total}) - n^i(\text{H}_2\text{O vap}) \quad 0.55297 \quad \text{mol}$$

La ecuación de estado a 25 °C, $PV = nRT [1 - (890 - 11.3T)10^{-6} P]$ donde T es la temperatura, ajusta los datos PVT de O₂ para temperatura de 20 a 30 °C y presiones de 20 a 40 atm y es una buena aproximación sobre el intervalo de 20 a 30 atm. Esta ecuación se aplica a la fase gaseosa, así el N₂ es tratado como si fuera O₂ y se considera que la concentración de vapor de H₂O es pequeña como para afectar el comportamiento PVT significativamente. De esta manera se calcula el número de moles de la mezcla gaseosa $n^i(\text{gas})$:

$$(34) \quad n^i(\text{gas}) = \frac{P^i(\text{gas}) V^i(\text{gas})}{[0.082054(t_h + 273.2)(1 - (890 - 11.3t_h)10^{-6} P^i(\text{gas}))]} \quad 0.42122 \quad \text{mol}$$

La solubilidad de O₂ en solución acuosa de ácido sulfúrico se discutirá más adelante, el valor límite para H₂O pura, 0.0000228 moles por mol de agua por atmósfera. La presión parcial del oxígeno se usa para calcular el número de moles de oxígeno y nitrógeno gaseosos disueltos en agua líquida.

$$(35) \quad n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{diss.}] = 0.01807 K^*(\text{O}_2) n^i(\text{H}_2\text{O liq}) [P^i(\text{gas.}) - 0.03] \quad 0.00035 \quad \text{mol}$$

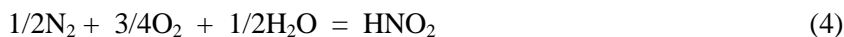
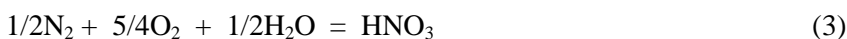
La cantidad 0.03 en el paso 35 es la presión parcial aproximada del vapor de agua (atm) en la mezcla gaseosa. El número total de moles de oxígeno y nitrógeno se calcula en el paso 36:

(36) $n^i[(O_2 + N_2) \text{ tot.}] = n^i(\text{gas.}) - n^i(\text{H}_2\text{O vap.}) + n^i[(O_2 + N_2) \text{ diss.}]$	0.42109 mol
---	-------------

O₂, CO₂, N₂, H₂O, H₂SO₄, HNO₃ y HNO₂ en el estado final. Los pasos 37–67 tratan con los compuestos presentes en la bomba en el estado final del proceso isotérmico y la distribución de éstos en las fases gaseosa y acuosa. La sustancia ha reaccionado con oxígeno de acuerdo con la ecuación 2:



Pueden ocurrir reacciones secundarias pueden ocurrir de acuerdo con las siguientes ecuaciones netas



La extensión de estas reacciones secundarias es determinada experimentalmente por análisis químico de la solución final de la bomba. La cantidad de dichos ácidos producidos se enlistan en los pasos 37 y 38.

(37*) $n^f(HNO_3)$	0.0044 mol
--------------------	------------

(38*) $n^f(HNO_2)$	0.00000 mol
--------------------	-------------

El número de moles de H₂SO₄ producido en la combustión es calculado por estequiometría. Si el compuesto tiene nitrógeno en lugar de azufre se cambia el paso 39 por el paso 39', donde N₂^{*} es el N₂ extra en el estado final.

(39) $n^f(H_2SO_4) = dn(\text{sustancia})$	0.00468 mol
--	-------------

(39') $n^f(N_2^*) = e/2 n(\text{sub}) - 1/2 n^f(HNO_2) - 1/2 n^f(HNO_3)$	-0.00022 mol
--	--------------

El número de moles de agua en la fase líquida está dado por la ecuación 5.

$$n^l(H_2O \text{ tot}) + (b/2 - d)n(\text{sub}) - 1/2 n^f(HNO_3) - 1/2 n^f(HNO_2) - n^f(H_2O \text{ vap}) \quad (5)$$

Sin embargo el término final (el cual es muy pequeño comparado con los dos primeros términos) no se conoce hasta esta etapa del cálculo. Si la solución de ácido sulfúrico en el estado final está relativamente diluida, el número de moles de vapor de agua no varía considerablemente entre los estados inicial y final; con esta aproximación se sustituye el número de moles de vapor de agua en el estado inicial por el número de moles de vapor de agua en el estado final. La validez de esta aproximación puede ser verificada después de calcular el paso 67.

$$(40) \quad n^f(\text{H}_2\text{O liq}) = n^i(\text{H}_2\text{O tot}) + (b/2 - d)n(\text{sub}) - 1/2 n^f(\text{HNO}_3) - 1/2 n^f(\text{HNO}_3) - n^i(\text{H}_2\text{O vap}) \quad 0.56230 \quad \text{mol}$$

La masa de la solución obtenida se obtiene por la suma de las masas de los constituyentes.

$$(41) \quad m^f(\text{soln}) = 18.01528 n^f(\text{H}_2\text{O liq}) + 98.07848 n^f(\text{H}_2\text{SO}_4) + 63.01284 n^f(\text{HNO}_3) + 47.01344 n^f(\text{HNO}_2) \quad 10.61700 \quad \text{g}$$

El porcentaje en peso del ácido sulfúrico y de los ácidos nitrogenados se calculan en los pasos 42 y 43.

$$(42) \quad \text{wt. \% (H}_2\text{SO}_4) = (9807848 n^f(\text{H}_2\text{SO}_4)/m^f(\text{soln}))*100 \quad 4.32506 \quad \%$$

$$(43) \quad \text{wt. \% (HNO}_3 + \text{HNO}_2) = [63.01284 n^f(\text{HNO}_3) + 47.01344 n^f(\text{HNO}_2)]/m^f(\text{soln}) \quad 0.26243 \quad \%$$

Los datos de la densidad del ácido sulfúrico y del ácido nítrico pueden ser representados para el intervalo de concentración de interés como: $\rho = 0.9970 + 0.0066 \text{ wt\% (H}_2\text{SO}_4)$ y $\rho = 0.9970 + 0.0054 \text{ wt\% (HNO}_3)$ g·ml respectivamente a 25 °C. En el cálculo de la densidad y el volumen de la solución acuosa se hacen dos aproximaciones: (a) el ácido sulfúrico y el ácido nítrico incrementan la densidad del agua aditivamente de acuerdo al porcentaje en peso, y (b) que la pequeña cantidad de HNO₂ puede ser tratada como si fuera HNO₃.

$$(44) \quad r^f(\text{soln}) = 0.9970 + 0.0066 \text{ wt\% (H}_2\text{SO}_4) + 0.0054 \text{ wt\% (HNO}_3 + \text{HNO}_2) \quad 1.02696 \quad \text{g cm}^{-3}$$

$$(45) \quad v^f(\text{soln}) = m^f(\text{soln}) / 1000 r^f(\text{soln}) \quad 0.01034 \quad \text{L}$$

La normalidad del ácido sulfúrico y de los ácidos nitrogenados combinados, y la razón molar agua a ácido sulfúrico se calculan en los siguientes tres pasos.

(46)	$N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2n^f(\text{H}_2\text{SO}_4)/v^f(\text{soln})$	0.90574	N
------	---	---------	---

(47)	$N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) = [n^f(\text{HNO}_3) + n^f(\text{HNO}_2)]/v^f(\text{soln})$	0.04277	N
------	---	---------	---

(48)	$n^f(\text{H}_2\text{O liq})/n^f(\text{H}_2\text{SO}_4)$	120.10083	
------	--	-----------	--

El volumen de la mezcla gaseosa es obtenido por la diferencia del volumen de la bomba y el volumen final de la solución:

(49)	$v^f(\text{gas}) = v(\text{bomba}) - v^f(\text{soln})$	0.33746	L
------	--	---------	---

El número de moles de CO_2 producido en la combustión se calcula por estequiometría:

(50)	$n^f(\text{CO}_2 \text{ tot}) = an(\text{sub})$	0.04235	mol
------	---	---------	-----

La solubilidad de CO_2 en la solución de ácido sulfúrico acuoso se toma del gráfico de los datos de Markham y Kobe [5], Kobe y Williams [6], Geffcken [7] y Sunner [8] considerando un gráfico a mayor escala. Los datos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Constante de solubilidad de CO_2 en soluciones de H_2SO_4 y $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$

$N(\text{H}_2\text{SO}_4) - 1/2N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$	$K(\text{CO}_2)$ a 298.15 K
-0.5	0.03565
0.0	0.03405
0.5	0.03269
1.0	0.03145
1.5	0.03045
2.0	0.02970
2.5	0.02908
3.0	0.02850
3.5	0.02792
4.0	0.02742

Los datos de Geffcken muestran que el ácido nítrico, sobre una base de normal, incrementa la solubilidad del dióxido de carbono en la solución acuosa aproximadamente la mitad tanto como el ácido sulfúrico decrece. La variable independiente es por lo tanto $N(\text{H}_2\text{SO}_4) - 1/2N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$. Se incluye una extrapolación a los valores negativos de esta variable para los casos en que estén presentes los ácidos nitrogenados y no lo esté el ácido sulfúrico. La constante de solubilidad, $K(\text{CO}_2)$ se define como el número de moles de dióxido de carbono disueltos en un litro de solución con una fugacidad del dióxido de carbono gaseoso igual a uno.

(51) $K(\text{CO}_2)$	0.03175 mol·L ⁻¹ ·atm ⁻¹
-----------------------	--

Para el caso en que se formen solo las especies HNO_3 y HNO_2 se calcula el valor de la constante de solubilidad de CO_2 a partir de un gráfico amplificado de los valores de la tabla 2.

Tabla 2. Constante de solubilidad de CO_2 en soluciones de $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$

$N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$	$K(\text{CO}_2)$ a 298.15 K
0.0	0.03405
1.0	0.03500
2.0	0.03600
3.0	0.03700
4.0	0.03800
5.0	0.03900

En el cálculo del número de moles de dióxido de carbono disuelto en la fase acuosa es necesario tomar en cuenta la fugacidad del CO_2 gaseoso en presencia del O_2 gasesos y la presión total sobre la fase acuosa. Es conveniente tratar al CO_2 y O_2 como gases ideales y así usar una constante de solubilidad ficticia $K^*(\text{CO}_2)$ que incluya correcciones para la fugacidad y la presión total. Las constantes de solubilidad ficticias son obtenidas por la multiplicación de la constante de solubilidad real por un factor $D(\text{CO}_2)$. Los valores de $D(\text{CO}_2)$ se muestran la tabla 3 como una función de la fracción molar de CO_2 $x(\text{CO}_2)$ y la presión final, $P^f(\text{gas})$. En esta etapa del cálculo solo se requieren estimaciones aproximadas de $x(\text{CO}_2)$ y $P^f(\text{gas})$ los valores estimados se pueden checar después de que los valores exactos hayan sido calculados en los pasos 63 y 65.

Tabla 3. Factor de corrección D , del (CO_2) a 298.15 K

$x(\text{CO}_2)$	$P^f(\text{gas})/\text{atm}$		
	20	30	40
0.0	0.914	0.873	0.834
0.1	0.900	0.854	0.810
0.2	0.887	0.836	0.787

El valor estimado que se ha elegido para la presión final de la mezcla gaseosa es 30 atm y una fracción molar de CO_2 de 0.1.

(52) $D(\text{CO}_2)$	0.85400
-----------------------	---------

(53) $K^*(\text{CO}_2) = D(\text{CO}_2) K(\text{CO}_2)$	0.02711 mol·L ⁻¹ ·atm ⁻¹
---	--

$$(54) \ n^f(\text{CO}_2 \text{ diss}) = \frac{0.082054 (t_h + 273.15) K^*(\text{CO}_2) V^f(\text{soln})/V^f(\text{gas}) n^f(\text{CO}_2 \text{ tot})}{1 + 0.082054 (t_h + 273.15) K^*(\text{CO}_2) V^f(\text{soln})/V^f(\text{gas})} \quad 0.00084 \text{ mol}$$

$$(55) \ n^f(\text{CO}_2 \text{ gas}) = n^f(\text{CO}_2 \text{ tot.}) - n^f(\text{CO}_2 \text{ diss}) \quad 0.04151 \text{ mol}$$

El número de moles de O₂ + N₂ en el estado final se calcula en el paso 56; en el caso en el que el compuesto no contenga átomos de S pero si contenga átomos de N, el número de moles de O₂ + N₂ en el estado final se calcula en el paso 56'.

$$(56) \ n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ tot}] = n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ tot}] - (a+b/4 - c/2 + 3d/2)n(\text{sub}) - 7/4n^f(\text{HNO}_3) - 5/4n^f(\text{HNO}_3) \quad 0.36861 \text{ mol}$$

$$(56') \ n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ tot}] = n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ tot}] - (a+b/4 - c/2)n(\text{sub}) - 5/4n^f(\text{HNO}_3) - 3/4n^f(\text{HNO}_3)$$

La solubilidad de O₂ en la solución acuosa de H₂SO₄ se obtiene de un gráfico a escala ampliada de los datos de Geffcken [7], los datos se muestran en la tabla 4. El HNO₃ hace disminuir la solubilidad del O₂ aproximadamente a la mitad tanto como exista H₂SO₄, sobre unidades de concentración normales, por lo tanto como variable independiente se selecciona N(H₂SO₄) + 1/2N(HNO₃ + HNO₂). La constante de solubilidad, K(O₂), se define como el número de moles de O₂ disueltos en un litro de solución con una fugacidad de O₂ de uno.

Tabla 4. Constantes de solubilidad del O₂ en soluciones de H₂SO₄, HNO₃ y HNO₂

N(H ₂ SO ₄) + 1/2N(HNO ₃ + HNO ₂)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
K(O ₂)x 10 ⁴	12.60	11.81	11.26	10.77	10.31	9.85	9.39	8.95	8.61

$$(57) \ K(\text{O}_2) = 0.00114 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

La solubilidad de O₂ y N₂ en la solución acuosa se calcula de la misma forma como se hizo para el CO₂. Los valores de D(O₂) son presentados en la tabla 5.

Tabla 5. Factor de corrección D , del (CO_2) a 298.15 K

$x(\text{O}_2)$	$P^f(\text{gas})/\text{atm}$		
	20	30	40
0.0	0.951	0.928	0.905
0.1	0.947	0.922	0.897
0.2	0.944	0.917	0.890

$$(58) \quad D(\text{O}_2) = 0.92200$$

$$(59) \quad K^*(\text{O}_2) = D(\text{O}_2)K(\text{O}_2) = 0.00105 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

$$(60) \quad \frac{n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{diss}] = 0.082054 (t_h + 273.15) K^*(\text{O}_2) V^f(\text{soln})/V^f(\text{gas})}{1 + 0.082054 (t_h + 273.15) K^*(\text{O}_2) V^f(\text{soln})/V^f(\text{gas})} n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{tot}] = 0.00029 \text{ mol}$$

$$(61) \quad n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{gas}] = n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{tot}] - n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{diss}] = 0.36832 \text{ mol}$$

El número de moles de la mezcla gaseosa se calcula como sigue: como en el paso 40, se hace la aproximación que $n^i(\text{H}_2\text{O vap}) = n^f(\text{H}_2\text{O vap})$, se tiene que:

$$(62) \quad n^f(\text{gas}) = n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{gas}] + n^f(\text{CO}_2\text{ gas}) + n^i(\text{H}_2\text{O vap}) = 0.41030 \text{ mol}$$

En el paso 63 se enlista la fracción molar de CO_2 en la mezcla gaseosa. Si el compuesto contiene nitrógeno se requieren otros dos pasos: la fracción molar de $\text{O}_2 + \text{N}_2$ y N_2^* en la mezcla gaseosa.

$$(63) \quad x(\text{CO}_2) = n^f(\text{CO}_2\text{ gas}) / n^f(\text{gas}) = 0.10117$$

$$(63a) \quad x(\text{O}_2 + \text{N}_2) = n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{gas}] / n^f(\text{gas}) = 0.89767$$

$$(63b) \quad x(\text{N}_2^*) = n^f(\text{N}_2^*) / n^f(\text{gas}) = -0.00054$$

Washburn proporciona una ecuación para μ en la ecuación de estado, $PV = nRT(1 - \mu P)$, para la mezcla $\text{O}_2 - \text{CO}_2$ como función de $x(\text{CO}_2)$. La ecuación aplica estrictamente a 20 °C, pero puede ser usada a 25 °C y 30 °C sin pérdida significativa de precisión.

$$(64) \quad \mu^f(\text{gas}) = \mu(\text{O}_2) \{1 + 3.21 x(\text{CO}_2) [1 + 1.33 x(\text{CO}_2)]\} = 0.00083 \text{ atm}^{-1}$$

$$\text{Donde:} \quad m(\text{O}_2) = (890 - 11.3T_h)10^{-6} = 0.00061 \text{ atm}^{-1}$$

La presión de la mezcla gaseosa en el estado final se calcula en el paso 65:

Factores energéticos y datos calorimétricos. La descripción de los estados inicial y final del proceso isotérmico de la bomba se completa con la ecuación 67. Antes de calcular las correcciones reales es conveniente tabular valores de ciertas cantidades que son únicas para cada experimento en particular o la sustancia particular y por lo tanto no pueden ser expresadas de manera general. Estos datos son enlistados de los pasos 68 al 80. El primero de estos valores de $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ para los materiales que constituyen la sustancia. Washburn propuso que una buena aproximación tomar la siguiente igualdad:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (7)$$

(68*)	Compuesto $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -101.34 T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	-0.00484	cal·g ⁻¹ ·atm ⁻¹
	Material auxiliar polietileno $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -101.34 T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	-0.02311	cal·g ⁻¹ ·atm ⁻¹
	Aceite de Parafina $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$	-0.00622	cal·g ⁻¹ ·atm ⁻¹
	Algodón $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -101.34 T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	-0.02928	cal·g ⁻¹ ·atm ⁻¹

Donde los valores de $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ para el PET y el algodón son 7.65×10^{-7} y 9.69×10^{-7} dm³ g⁻¹ K⁻¹, valores que fueron tomados de M. V. Roux [10], el valor de la parafina fue tomado de los datos de W.D. Wood [11]. También se requiere el valor de $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ para la solución final. Este valor se toma de un gráfico a escala ampliada de dicha cantidad como función de wt% (H₂SO₄). Tal gráfico se puede tomar de la tabla 8.

Tabla 8. Valores de $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ como función de wt.% H₂SO₄, para la solución final a

		T = 298.15 K									
wt. % H ₂ SO ₄		0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
$-\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{Tf}(\text{soln}) \times 10^5$		186	219	235	255	268	281	292	303	314	324
	cal·g ⁻¹ ·atm ⁻¹										

(69)	Solución ácida $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{Tf}$	-0.00238	cal·g ⁻¹ ·atm ⁻¹
------	--	----------	--

Si la sustancia contiene nitrógeno y no tiene azufre los valores de $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ para la solución final se toman de la tabla 9.

Tabla 9. Valores de $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)$ como función de wt.% HNO₃ + HNO₂, para la solución final a $T = 298.15$ K

wt. % HNO ₃ + HNO ₂	0	10	15	25
$-\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T^f}(\text{soln}) \times 10^5$ cal·g ⁻¹ ·atm ⁻¹	186	219	235	255

Se requiere el valor de cambio de energía interna para la dilución o concentración de HNO₃ y HNO₂ a una concentración de 0.1 *N* y del H₂SO₄ a una concentración definida que sea muy similar a la que se obtiene en el experimento real. La cantidad $\Delta_{\text{diln}}U^\circ$ (HNO₃ + HNO₂) se toma directamente de un gráfico y la cantidad $\Delta_{\text{diln}}U^\circ$ (H₂SO₄) se obtiene como la diferencia entre $\Delta_f H^\circ$ (H₂SO₄) a la concentración definida y a la concentración del estado final de la solución. Los valores requeridos de $\Delta_f H^\circ$ (H₂SO₄) se toman de un gráfico a escala ampliada de dicha cantidad contra el cociente $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{H}_2\text{SO}_4)$. Los gráficos se toman de las tablas 10 y 11.

Tabla 10. Energía de $\Delta_{\text{diln}}U^\circ$ (HNO₃ + HNO₂) a bajas concentraciones a 298.15 K.

wt % (HNO ₃ + HNO ₂)	$\Delta_{\text{diln}}U^\circ$ (HNO ₃ + HNO ₂)
0.0	102
0.1	46
0.2	31
0.3	21
0.4	13
0.5	7
0.6	2
0.8	-6
1.0	-12
1.5	-23
2.0	-29
2.5	-34
3.0	-37
3.5	-39

Tabla 11. Entalpías de formación de H₂SO₄ como función de $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ a 298.15 K

$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{H}_2\text{SO}_4)$	$-\Delta_f H^\circ$ (H ₂ SO ₄)
25	211190
30	211280
40	211380
50	211440
60	211475
70	211506
80	211534
90	211562
100	211590
115	211629
130	211665
150	211711
200	211820
300	21200

(70)	$\Delta_{\text{diln}}U(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$	31.0000	cal·mol ⁻¹
------	--	---------	-----------------------

(71)	$\Delta_{\text{diln}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$	27.6000	cal·mol ⁻¹
------	--	---------	-----------------------

Si la sustancia solo tiene átomos de nitrógeno la $\Delta_{\text{dilin}}U^{\circ}$ ($\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$) se toma de un gráfico a gran escala de los valores de la tabla 12.

Tabla 12. Valores de $\Delta_{\text{dilin}}U^{\circ}$ ($\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$) a altas concentraciones a $T = 298.15 \text{ K}$

wt. % $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$	0	5	10	15	20	25
$\Delta_{\text{dilin}}U^{\circ}$ ($\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$)	102	-41	-36	-59	-126	-232

Se deben conocer los valores de la energía de combustión del material auxiliar y del algodón el cual sirve como mecha, dichos valores se enlistan en los pasos 72 y 73.

(72*)	$\Delta_c U^{\circ}$ (polietileno) [12]	-156276.548	$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$\Delta_c U^{\circ}$ (aceite de parafina) [12]	-155011.14	$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$
(73*)	$\Delta_c U^{\circ}$ (algodón) [14,15]	-114137.059	$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$

Los siguientes tres pasos tratan del equivalente energético del sistema calorimétrico. Éste parámetro, por conveniencia se divide en dos partes; un equivalente energético de todo el sistema menos el contenido de la bomba, $\varepsilon(\text{Calor.})$, el cual es el mismo en el estado inicial y final, y otro equivalente energético de los contenidos de la bomba $\varepsilon(\text{Cont.})$ el cual es diferente en el estado inicial y en el estado final. El valor de $\varepsilon(\text{Calor.})$ se determina experimentalmente por combustión de una sustancia estándar.

(74*)	$\varepsilon(\text{Calor})$	3432.75	$\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}$
-------	-----------------------------	---------	--------------------------------

Los valores del $\varepsilon(\text{Cont.})$ se obtienen por la suma de la capacidad calorífica de todo el contenido de la bomba. La fase gaseosa se considera que en todo momento está a volumen constante, ya que el cambio total en el volumen debido a la expansión térmica de la bomba y de la fase condensada es despreciable. Similarmente las fases condensadas pueden considerarse que están a presión constante, ya que el cambio de presión debido al cambio de temperatura es también despreciable. En los pasos 75 y 76 se calcula el contenido energético del estado inicial y final de la bomba. La capacidad calorífica efectiva del sistema de dos fases, H_2O líquida o solución acuosa más vapor de agua, puede ser representado por dos términos, uno proporcional a la masa total, y el segundo, una corrección de vaporización proporcional a la cantidad de vapor de H_2O . Por lo tanto, para el estado inicial se tiene la ecuación 8 y para el estado final se tiene la ecuación 9:

$$\varepsilon(\text{H}_2\text{O tot}) = A m^i(\text{H}_2\text{O tot}) + B n^i(\text{H}_2\text{O vap}) \quad (8)$$

$$\varepsilon(\text{soln} + \text{H}_2\text{O vap}) = A[m^f(\text{soln}) + 18 n^f(\text{H}_2\text{O vap})] + B n^f(\text{H}_2\text{O vap}) \quad (9)$$

Los valores de A como función de la concentración de la solución que se muestran en la tabla 13, están basados en datos de capacidad calorífica para soluciones de H_2SO_4 y HNO_3 . Como HNO_3 sobre una base % en peso disminuye la capacidad calorífica aproximadamente 1.3 veces la de acuerdo a la cantidad que H_2SO_4 , la variable independiente es $\text{wt}\% (\text{H}_2\text{SO}_4) + 1.3 \text{ wt}\% (\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$.

Tabla 13. Valores de A como función de la concentración de la solución ácida a 298.15 K

$\text{wt}\% (\text{H}_2\text{SO}_4) + 1.3 \text{ wt}\% (\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$.	0	2	4	6	8	10	12	14	16
$\frac{A}{\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	0.997	0.979	0.961	0.945	0.929	0.914	0.898	0.883	0.869

La variación de B con la concentración de la solución es despreciable y toma un valor a la temperatura de 298.15 K de $550 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

$$(75) \quad \begin{aligned} \varepsilon^{\dagger}(\text{Cont.}) = & C_v(\text{O}_2) n^{\dagger}[(\text{O}_2+\text{N}_2) \text{ tot}] + 0.997m^{\dagger}(\text{H}_2\text{O} \text{ tot}) \\ & + Bn^{\dagger}(\text{H}_2\text{O} \text{ vap}) + m^{\prime}C_p^{\prime} + m^{\prime\prime}C_p^{\prime\prime} + m^{\prime\prime\prime}C_p^{\prime\prime\prime} \\ & + m^{\prime\prime\prime\prime}C_p^{\prime\prime\prime\prime} + 0.0325m(\text{Pt}) + \dots \end{aligned} \quad 12.77202 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$(76) \quad \begin{aligned} \varepsilon^{\dagger}(\text{Cont.}) = & C_v(\text{O}_2)n^{\dagger}[(\text{O}_2+\text{N}_2)\text{tot}] + C_v(\text{CO}_2)n^{\dagger}(\text{CO}_2\text{tot}) + \\ & A[m^{\dagger}(\text{soln}) + 18n^{\dagger}(\text{H}_2\text{O} \text{ vap})] + Bn^{\dagger}(\text{H}_2\text{O} \text{ vap}) + \\ & 0.0325m(\text{Pt}) + C_v(\text{N}_2) n^{\dagger}(\text{N}_2^*) \end{aligned} \quad 12.79888 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}$$

Las ecuaciones de los pasos 75 y 76 aplican estrictamente a 30 atm y se aproximan a cualquier presión empleada usualmente en calorimetría de bomba. Los valores empleados de capacidad calorífica de las sustancias involucradas se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Valores de capacidad calorífica de las sustancias involucradas en la combustión a 298.15 K

$C_v(\text{O}_2)$	5.056 $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$C_v(\text{CO}_2)$	7.251 $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$C_p^{\prime}(\text{compuesto})$	0.28426 $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$C_p^{\prime\prime}(\text{Polietileno})$	0.4904 $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$C_p^{\prime\prime\prime}(\text{algodón})$	0.3936 $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$C_p^{\prime\prime\prime\prime}(\text{parafina})$	0.5299 $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$C_v(\text{N}_2) =$	4.996 $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$

La energía eléctrica suministrada para la ignición de la muestra se enlista en el paso 77.

(77*)	$\Delta_{\text{ign}}U$	1.0000 cal
-------	------------------------	------------

En los siguientes tres pasos se enlistan las temperaturas inicial y final del proceso real de la bomba T_i y T_f , y la cantidad ΔT_{corr} .

(78*)	T_i	23.05520 °C
-------	-------	-------------

(79*)	T_f	24.60184 °C
-------	-------	-------------

(80*)	ΔT_{corr}	0.02135 °C
-------	--------------------------	------------

Cambios en energía interna. En esta sección la reacción de combustión idealizada se traza en una serie de pasos y se calcula el cambio de energía interna en cada uno de ellos. A continuación se especifican una serie de notaciones que se emplearán en pasos subsecuentes. El símbolo $\Delta_{\text{operación}}U$ (Material) se emplea para denotar el cambio de energía interna cuando la *operación* indicada es llevada a cabo sobre el *material* indicado. Las operaciones se abrevian como sigue: vaporización, vap; dilución, dil; solución, sol; mezcla, mez; y descomposición, descomp. El símbolo ΔU (material) $_{P'}^{P''}$ se usa para denotar el cambio de energía interna del material indicado cuando hay un cambio de presión de P' a P'' .

PASO 1. n^i (H₂O vap) los moles de agua líquida en estado estándar a la temperatura T_h son despresurizados de 1 bar a su presión de saturación a la temperatura T_h , $P_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})$, enseguida son vaporizados y entonces despresurizados en el estado de vapor a una presión insignificanamente pequeña. El cambio de energía interna es entonces la expresada en la ecuación 10:

$$n^i(\text{H}_2\text{O vap}) \left\{ \Delta U(\text{H}_2\text{O liq}) \Big|_1^{P_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})} + \Delta U_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta U(\text{H}_2\text{O vap}) \Big|_{P_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})}^0 \right\} \quad (10)$$

Los dos términos de descompresión son despreciables y solo el término de vaporización se considera para el cálculo, los datos de la referencia [16] proporcionan $\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = 10565, 10514$ y $10463 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 20, 25 y 30 °C respectivamente, a partir de los cuales se obtiene $\Delta_{\text{vap}}U(\text{H}_2\text{O}) = 9973, 9922$ y $9871 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente. De esta manera se calcula el cambio de energía en el paso 81.

(81)	$\Delta_{\text{vap}}U^i(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_{\text{vap}}U(\text{H}_2\text{O}) n^i(\text{H}_2\text{O vap})$	4.72505 cal
------	---	-------------

PASO 2. $(a + b/4 - c/2 + 3d/2)$ $n(\text{sust})$ moles de O₂ en el estado de gas ideal a la temperatura t_h es despresurizado desde 1 bar a una presión casi despreciable.

PASO 3. El O₂ gas del paso 2 se mezcla con n^i (H₂O vap) moles de vapor de agua del paso 1 y $n^i[(O_2 + N_2) \text{ tot}] - (a + b/4 - c/2 + 3d/2) n(\text{sust})$ moles de exceso de O₂ y N₂ gaseosos inicialmente a una presión muy pequeña casi despreciable a la temperatura T_h .

PASO 4. n^i (H₂O liq) moles de agua líquida y $n(\text{sust})$ moles de sustancia en sus respectivos estados estándar son colocados en la bomba a la temperatura T_h .

Los pasos 2, 3 y 4 no involucran ni un cambio en energía interna.

PASO 5. El agua líquida se comprime a una presión P^i (gas). Para el intervalo de presión involucrado se puede asumir que $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ permanece constante. Los valores de $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ (H₂O liq) son -0.0265, -0.0335 y -0.0400 cal·mol⁻¹·atm⁻¹ a 20, 25 y 30 °C respectivamente. El cambio en la energía interna es entonces:

$$(82) \quad \Delta U^i(\text{H}_2\text{O liq})]_1^{P^i(\text{gas})} = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_P (\text{H}_2\text{O liq}) n^i(\text{H}_2\text{O liq}) [P^i(\text{gas})-1] \quad -0.53721 \text{ cal}$$

PASO 6. El proceso de compresión también le ocurre a la sustancia, por lo que el cambio de energía interna de este proceso es:

$$(83) \quad \Delta U^i(\text{sust})]_1^{P^i(\text{gas})} = [m' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T' + m'' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T'' + m''' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T''' + m'''' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T''''] [P^i(\text{gas})-1] \quad -0.12225 \text{ cal}$$

Si el compuesto es colocado en una cápsula cerrada y la cual no se llena, la energía de compresión del compuesto debe ser reemplazada por la energía de compresión de la cápsula en el paso 83. Como esto último es difícil de estimar, se recomienda colocar al compuesto en una cápsula que quede llena completamente y con paredes delgadas para que la presión se transmita al compuesto.

PASO 7. $n^i[(O_2 + N_2) \text{ diss}]$ Los moles de O₂ y N₂ gaseosos de la mezcla del paso 3 se disuelven en el agua líquida. El cambio de la energía interna es el paso 84:

$$(84) \quad \Delta U_{\text{soln.}}^i(O_2+N_2) = \Delta U_{\text{soln.}}^*(O_2+N_2) n^i[(O_2+N_2) \text{ dis}] \quad -1.12119 \text{ cal}$$

Los valores de $\Delta U_{\text{soln.}}^*(O_2+N_2)$ para la solución acuosa de H₂SO₄ serán discutidos en el paso 15; los valores límite para el agua pura son -3400, -3200 y -3000 cal·mol⁻¹ para 20, 25 y 30 °C respectivamente.

PASO 8. n^i (gas) moles de la mezcla de O_2 gaseoso, N_2 gaseoso y vapor de H_2O se comprimen en el interior de la bomba a la presión P^i (gas). Si el efecto de la concentración de vapor de H_2O se desprecia y si se trata al N_2 gaseoso como O_2 gaseoso, el cambio en energía interna puede ser representado por:

$$(85) \quad \Delta U_{\text{soln. (gas)}}^i \Big|_0^{P^i(\text{gas})} = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T (\text{O}_2 \text{ gas}) P^i(\text{gas}) n^i(\text{gas}) \quad -19.88988 \text{ cal}$$

Los datos calorimétricos de Rossini y Frandsen [17] para O_2 arrojan valores de $\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T (\text{O}_2 \text{ gas}) = -1.605, -1.574$ y $-1.543 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$ a 20, 25 y 30 °C respectivamente.

PASO 9. La bomba es colocada en el sistema calorimétrico a la temperatura T_h . Este paso lleva al sistema al estado inicial del proceso isotérmico de la bomba. No hay cambio en la energía interna.

En la discusión anterior, se ha asumido que toda la sustancia es líquida o sólida en el estado inicial y que no hay algún tipo de interacción con otros materiales en la bomba. Este supuesto no es estrictamente cierto para materiales no volátiles que no se cierran en cápsulas pero que están directamente expuestos a los gases de la bomba. Para tales materiales hay efectos energéticos asociados con la volatilización de pequeñas cantidades de material, con la solución de O_2 , N_2 y H_2O en líquidos, y con la adsorción de dichos gases sobre sólidos. Las correcciones para esos efectos son difíciles de evaluar en la práctica. Por lo tanto en precisión calorimétrica, los experimentos deben ser diseñados en tal forma que dichos efectos sean insignificamente pequeños.

PASO 10. La temperatura del sistema cambia de T_h a T_i . El cambio equivalente en energía interna es $[\varepsilon(\text{Calor}) + \varepsilon^i(\text{Cont})](T_i - T_h)$.

PASO 11. Se lleva a cabo la reacción real de la bomba y la temperatura del sistema incrementa de T_i a T_f . El cambio equivalente en energía interna es la suma de la energía suministrada para la ignición, la energía de agitación y el intercambio de energía entre el calorímetro y su entorno.

$$\Delta_{\text{ign}}U + \Delta_{\text{stir}}U + \Delta_{\text{ex}}U = \Delta_{\text{ign}}U + [\varepsilon(\text{Calor}) + \varepsilon^f(\text{Cont})] \Delta T_{\text{corr}} \quad (11)$$

PASO 12. La temperatura del sistema cambia de T_f a T_h (el valor de referencia para T_h). Este paso lleva al sistema al estado final en el proceso isotérmico de la bomba. El cambio equivalente en energía interna es $[\varepsilon(\text{Calor}) + \varepsilon^f(\text{Cont})](T_h - T_f)$.

El cambio de energía interna para el proceso isotérmico de la bomba $\Delta_{\text{IBP}}U$, es la suma de los cambios de energía interna de los pasos 10, 11 y 12.

$$(86) \quad \Delta_{IBP}U = \varepsilon(\text{Calor})(t_i - t_f + \Delta t_{\text{corr}}) + \varepsilon^i(\text{Cont})(T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{Cont})(T_h - T_f + \Delta t_{\text{corr}}) + \Delta_{\text{ign}}U \quad -5254.39387 \text{ cal}$$

PASO 13. Las fases líquida y gaseosa son removidas de la bomba a la temperatura T_h y son confinados separadamente a la presión $P^f(\text{gas})$. No hay cambio de energía interna asociado con este proceso.

PASO 14. El CO_2 disuelto se deja escapar de la fase líquida y se expande a una presión insignificamente pequeña y se lleva entonces a su estado estándar a la temperatura T_h . El cambio de energía interna es $-\Delta_{\text{soln}}U(\text{CO}_2) n^f(\text{CO}_2 \text{ diss})$. Para agua pura como solvente, el valor seleccionado para $\Delta_{\text{soln}}H(\text{CO}_2)$ es $-4640 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 25°C , su valor correspondiente de energía es: $\Delta_{\text{soln}}U(\text{CO}_2)$ es $-4050 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$. La solubilidad de CO_2 en soluciones de H_2SO_4 ha sido estudiada como función de la temperatura por Geffcken [7] y Sunner [8] los valores de entalpía de solución se calcularon a partir de esos datos de solubilidad, reducidos a 298.15 K usando un coeficiente de temperatura dado por Harned y Davis [18], y convertidos a valores de energía; de dichos valores surge la ecuación 12 la cual representa los valores obtenidos; multiplicando esta ecuación por el número de moles de CO_2 disueltos se obtiene el paso (87).

$$\Delta_{\text{soln}}U(\text{CO}_2) = [\Delta_{\text{soln}}U^*(\text{CO}_2) + 240N(\text{H}_2\text{SO}_4)] \quad (12)$$

$$(87) \quad \Delta_{\text{soln}}U^f(\text{CO}_2) = [-\Delta_{\text{soln}}U^*(\text{CO}_2) - 240N(\text{H}_2\text{SO}_4)]n^f(\text{CO}_2 \text{ dis}) \quad 3.23286 \text{ cal}$$

Si la sustancia contiene nitrógeno y no contiene azufre, la $\Delta_{\text{soln}}U^f(\text{CO}_2)$ se calcula como:

$$(87') \quad \Delta_{\text{soln}}U^f(\text{CO}_2) = [-\Delta_{\text{soln}}U^*(\text{CO}_2) - 200N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)]n^f(\text{CO}_2 \text{ dis}) \quad \text{cal}$$

PASO 15. El O_2 y N_2 disueltos se dejan escapar de la fase líquida y se expanden a una presión casi despreciable. El cambio de energía interna es $-\Delta_{\text{soln}}U(\text{O}_2) n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ diss}]$. Los datos de Geffcken [7] de la solubilidad de O_2 en soluciones de H_2SO_4 a 15 y 25°C conduce a valores de $-\Delta_{\text{soln}}U(\text{O}_2)$ a 20°C los cuales pueden ser representados por la ecuación 13:

$$\Delta_{\text{soln}}U(\text{O}_2) = \Delta_{\text{soln}}U^*(\text{O}_2) + 280N(\text{H}_2\text{SO}_4). \quad (13)$$

Los supuestos de que la diferencia entre 20 y 25°C o entre 25 y 30°C es independiente de la concentración de H_2SO_4 da ecuaciones similares para 25 y 30°C . Para agua pura como solvente, el valor

seleccionado es $\Delta_{\text{soln}}H(\text{O}_2)$ es $-3800 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$; el correspondiente valor $\Delta_{\text{soln}}U(\text{O}_2)$ es $-3200 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor es usado como $\Delta_{\text{soln}}U^*(\text{O}_2)$ a 25°C .

$$(88) \quad \Delta_{\text{soln}}U^f(\text{O}_2+\text{N}_2) = [-\Delta_{\text{soln}}U^*(\text{O}_2) - 280 N(\text{H}_2\text{SO}_4)]n^f[(\text{O}_2+\text{N}_2)\text{dis}] \quad 0.85454 \quad \text{cal}$$

Si la sustancia contiene nitrógeno y no contiene azufre, la $\Delta_{\text{soln}}U^f(\text{O}_2 + \text{N}_2)$ se calcula como:

$$(88') \quad \Delta_{\text{soln}}U^f(\text{O}_2 + \text{N}_2) = [-\Delta_{\text{soln}}U^*(\text{O}_2) - 530 N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)]n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{dis}] \quad \text{cal}$$

PASO 16. La fase líquida es despresurizada a la presión final a 1 bar.

$$(89) \quad \Delta U^f(\text{soln})]_{P^f(\text{gas})}^1 = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T^f}(\text{soln}) m^f(\text{soln}) [1 - P^f(\text{gas})] \quad 0.70857 \quad \text{cal}$$

PASO 17. Los ácidos HNO_3 y HNO_2 son removidos de a solución y disueltos en una cantidad de agua tal para dar una solución de concentración $0.1 N$.

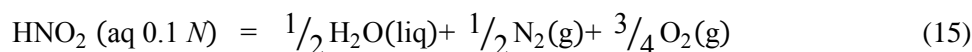
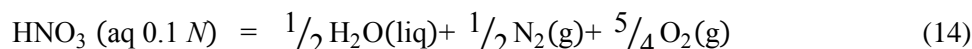
$$(90) \quad \Delta_{\text{diln}}U^f(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2) = \Delta_{\text{diln}}U(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) \quad 0.01371 \quad \text{cal}$$

$$[n^f(\text{HNO}_3) + n^f(\text{HNO}_2)]$$

PASO 18. El Agua en su estado estándar se agrega o se remueve de la solución para llevar la concentración de H_2SO_4 a la concentración seleccionada.

$$(91) \quad \Delta_{\text{diln}}U^f(\text{H}_2\text{SO}_4) = n^f(\text{H}_2\text{SO}_4) \Delta_{\text{diln}}U(\text{H}_2\text{SO}_4) \quad 0.12922 \quad \text{cal}$$

PASO 19. El HNO_3 y HNO_2 se descomponen de acuerdo a las reacciones:



El O_2 y el N_2 se expanden a una presión casi despreciable. El agua usada para hacer la solución en el paso 17 y la que se formó en las reacciones de descomposición se lleva a su estado estándar. Los valores de ΔU para las reacciones de descomposición para HNO_3 y HNO_2 son: $14\,262.5065$ y $-6\,600 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 298.15 K respectivamente.

$$(92) \quad \Delta_{\text{decomp}} U^f(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) = \Delta_{\text{decomp}} U(\text{HNO}_3) n^f(\text{HNO}_3) + \Delta_{\text{decomp}} U(\text{HNO}_2) n^f(\text{HNO}_2) \quad 6.22303 \quad \text{cal}$$

PASO 20. La fase gaseosa la cual contiene O_2 , N_2 , CO_2 y vapor de H_2O se expande a una presión casi despreciable. El cambio en energía interna es $\Delta U(\text{gas})]_{P^f(\text{gas})}^0 n^f(\text{gas})$. Los datos calorimétricos de Rosini y Frandsen [17] para el cambio de energía interna para la compresión de mezclas de O_2 - CO_2 puede ser representado por la ecuación 16:

$$\Delta U]_0^P = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T (\text{O}_2 \text{ gas}) \{1+1.69x(\text{CO}_2)[1+x(\text{CO}_2)]\} P \quad \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (16)$$

Los valores de $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T (\text{O}_2 \text{ gas})$ se han mencionado en el paso 85.

$$(93) \quad \Delta U^f(\text{gas})]_{P^f(\text{gas})}^0 = -\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T (\text{O}_2 \text{ gas}) \{1+1.69x(\text{CO}_2)[1+x(\text{CO}_2)]\} P^f(\text{gas}) n^f(\text{gas}) \quad 22.27524 \quad \text{cal}$$

Si la sustancia contiene nitrógeno y no contiene azufre, la $\Delta U^f(\text{gas})]_{P^f(\text{gas})}^0$ se calcula como:

$$(93') \quad \Delta U^f(\text{gas})]_{P^f(\text{gas})}^0 = -\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T (\text{O}_2 \text{ gas}) \{x(\text{O}_2+\text{N}_2)+0.908x(\text{N}_2^*)+2.691x(\text{CO}_2)+1.69[x(\text{CO}_2)]^2\} P^f(\text{gas}) n^f(\text{gas}) \quad \text{cal}$$

PASO 21. El O_2 , N_2 , CO_2 y vapor de H_2O se separan uno del otro y el CO_2 se lleva a su estado estándar. No hay cambio en energía interna en este paso.

PASO 22. El vapor de H_2O se comprime a su presión de saturación $P_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})$ se condensa a la fase líquida y además comprimida a la presión de 1 bar; el cambio en la energía interna es:

$$\Delta_{\text{vap}} U^f = \{\Delta U(\text{H}_2\text{O vap})]_{P_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})}^{P_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})} - \Delta_{\text{vap}} U(\text{H}_2\text{O}) + \Delta U(\text{H}_2\text{O vap})]_{P_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})}^1\} n^f(\text{H}_2\text{O vap}) \quad (17)$$

$$(94) \quad \Delta_{\text{vap}} U^f = -\Delta_{\text{vap}} U(\text{H}_2\text{O}) n^f(\text{H}_2\text{O vap}) \quad -4.83271 \quad \text{cal}$$

En la serie de 22 pasos mencionadas, el calorímetro, la bomba, el N₂, el exceso de O₂ y el exceso de H₂O son devueltos a su estado original. El cambio neto es simplemente la reacción de combustión idealizada. La energía de la reacción de combustión idealizada para la cantidad real de sustancia involucrada en el experimento de combustión, $n\Delta_c U^\circ$ (sustancia) es por lo tanto la suma de los cambios de energía interna de los 22 pasos.

(95)	$n\Delta_c U^\circ$ (sustancia)	-5242.73487 cal
------	---------------------------------	-----------------

Los pasos previos aplican a la sustancia total. Las correcciones para el material auxiliar, la mecha se aplican en los siguientes tres pasos para obtener el valor de la energía de combustión únicamente del compuesto.

(96)	$n''\Delta_c U^\circ$ (Polietileno)	0.00000 cal
------	-------------------------------------	-------------

(97)	$n'''\Delta_c U^\circ$ (aceite de parafina)	0.00000 cal
------	---	-------------

	$n''''\Delta_c U^\circ$ (algodón)	-24.50250 cal
--	-----------------------------------	---------------

(98)	$n'\Delta_c U^\circ$ (compuesto) = $n\Delta_c U^\circ$ (sustancia) - $n''\Delta_c U^\circ$ (polietileno) - $n'''\Delta_c U^\circ$ (parafina) - $n''''\Delta_c U^\circ$ (algodón)	-5267.23737 cal
------	---	-----------------

La cantidad en el paso 98 se convierte a unidades de cal·g⁻¹ y kcal·mol⁻¹.

(99)	$\Delta_c U^\circ/M$ (compuesto) = $n'\Delta_c U^\circ$ (compuesto) / m'	-6254.27115 cal·g ⁻¹
------	--	---------------------------------

(100)	$\Delta_c U^\circ$ (compuesto) = $n'\Delta_c U^\circ$ (compuesto) / 1000 n'	-1114.56 kcal·mol ⁻¹
-------	---	---------------------------------

Para una serie de experimentos en el cual T_h , P^i (gas), V (bomb) y m^i (H₂O tot) se mantienen constantes y la composición de la sustancia varía poco de experimento a experimento, algunos de los pasos que conforman el paso 95 son esencialmente los mismos para todos los experimentos de la serie. En tal caso se tiene la ventaja de expresar la energía de combustión del compuesto como la suma de dos cantidades arbitrariamente definidas: $\Delta_B U$ (compuesto) y $\Delta_\Sigma U$.

La cantidad $\Delta_B U$ (compuesto) se define en la ecuación 18:

$$\Delta_B U \text{ (compuesto)} = 1/n [\varepsilon(\text{calor})(t_i - t_f + \Delta t_{\text{corr}}) + \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}})] + \Delta_{\text{ign}} U + \Delta_{\text{decomp}} U (\text{HNO}_3) n^f(\text{HNO}_3) + \Delta_{\text{decomp}} U (\text{HNO}_2) n^f(\text{HNO}_2) - n''\Delta_c U^\circ(\text{polietileno}) - n'''\Delta_c U^\circ(\text{parafina}) - n''''\Delta_c U^\circ(\text{algodón}) \quad (18)$$

En término de los cien pasos se tiene:

$$\Delta_B U (\text{compuesto}) = [\text{pasos } 86+92-96-97]/n' \quad (19)$$

$\Delta_B U (\text{compuesto}) = -1115720.593 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$
--

Esta propiedad no tiene alguna interpretación física solo es una suma arbitraria de términos que van cambiando de experimento a experimento.

La cantidad $\Delta_\Sigma U$ se define como la suma de términos que son esencialmente constantes para todos los experimentos. Se expresa como sigue:

$$\begin{aligned} \Delta_\Sigma U = & \Delta_{\text{vap}} U (\text{H}_2\text{O}) n^i(\text{H}_2\text{O vap}) + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T (\text{H}_2\text{O liq}) n^i(\text{H}_2\text{O liq}) [P^i(\text{gas})-1] \\ & + [m' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + m'' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + m''' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + m'''' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + m''''' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T] [P^i(\text{gas})-1] \\ & + \Delta_{\text{soln}} U^* (\text{O}_2) n^i[(\text{O}_2+\text{N}_2)\text{diss}] + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T (\text{O}_2 \text{ gas}) P^i(\text{gas}) n^i(\text{gas}) \\ & + [-\Delta_{\text{soln}} U^* (\text{CO}_2) - 240N (\text{H}_2\text{SO}_4)] n^f(\text{CO}_2 \text{ diss}) \\ & + [-\Delta_{\text{soln}} U^* (\text{O}_2) - 280N (\text{H}_2\text{SO}_4)] n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ diss})] \\ & + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T^f} (\text{soln}) m^f(\text{soln}) [1-P^f(\text{gas})] \\ & + \Delta_{\text{dilin}} U (\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) [n^f(\text{HNO}_3) + n^f(\text{HNO}_2)] \\ & + \Delta_{\text{dilin}} U (\text{H}_2\text{SO}_4) n^f(\text{H}_2\text{SO}_4) \\ & + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T (\text{O}_2 \text{ gas}) \{1 + 1.69x(\text{CO}_2) [1 + x(\text{CO}_2)]\} P^f(\text{gas}) n^f(\text{gas}) \\ & - \Delta_{\text{vap}} U (\text{H}_2\text{O}) n^f(\text{H}_2\text{O vap}) \end{aligned} \quad (20)$$

O en términos de los cien pasos:

$$\Delta_\Sigma U = 81 + 82 + 83 + 84 + 85 + 87 + 88 + 89 + 90 + 91 + 93 + 94 \quad (21)$$

$$\Delta_\Sigma U = 5.43597 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Por lo tanto el paso 100 puede escribirse como:

$$\Delta_c U^\circ (\text{compuesto}) = \Delta_B U (\text{compuesto}) + \frac{\Delta_\Sigma U}{n'} \quad (22)$$

$\Delta_c U^\circ (\text{compuesto}) = \Delta_B U + \Delta_\Sigma U/n' = -1114.56 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

REFERENCIAS

- [1] E.W. Washburn, Bur. Standards J. Research, 10, (1983) 525.
- [2] E.J. Prosen, National Bureau of Standards Report 119.
- [3] W.N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, J. Phys. Chem. 58, (1954) 152.
- [4] A.W. Saddington, N.W. Krase, J. Am. Chem. Soc. 56, (1934) 353.
- [5] A.E. Markham, K.A. Kobe, J. Am. Chem. Soc. 63, (1941) 1165.
- [6] K.A. Kobe, J.S. Williams, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 7, (1935) 37.
- [7] G. Geffcken, Z. phys. Chem. 49 (1904) 257.
- [8] S. Sunner, Thesis, University of Lund, Carl Bloms Boktryckerie, Lund, Sweden, (1949).
- [9] R. Wiebe, V.L. Gaddy. J. Am. Chem. Soc. 63, (1941) 475.
- [10] P. Jiménez, a M. V. Roux, J. Z. Dávalos, M. A. Martín-Luengo, and J.-L. M. Abboud, J. Chem. Thermodynamics 29 (1997) 1281-1288.
- [11] W. D. Good, J. L. Lacina, J. P. Mc Collough, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 5589-5591.
- [12] Henoc Flores, Patricia Amador, J. Chem Thermodynamics 36 (2004) 1019-1024.
- [14] W.D. Good. N.K. Smith, J. Chem. Eng. Data 14 (1969) 102-106.
- [15] S.P. Verevkin, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 1069-1079.
- [16] N.S. Osborne, H.F. Stimson, D.C. Ginnings, J. Research Natl. Bur. Standards 23 (1939) 768.
- [17] F.D. Rossini, M. Frandsen, J. Research Natl. Bur. Standars 9 (1932) 733.
- [18] H.S. Harned, r. Davis, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 2030.

ANEXO 3: CORRECCIÓN DE MASA

Para los cálculos de los experimentos de combustión se requiere una alta precisión de la masa, por lo tanto, la masa que arroja la balanza analítica debe ser corregida ya que existe un efecto del empuje del aire sobre la sustancia cuyo valor no es despreciable.

El aire es un fluido y como tal, ejerce una fuerza de empuje sobre todos los objetos que rodea actuando contra la atracción gravitacional. El valor del empuje del aire es una función directa de su densidad y del volumen del objeto considerado. La densidad del aire depende de la temperatura, humedad y la presión atmosférica.

La recomendación internacional de la Organización Internacional de Metrología Legal OIML D 28 [1] establece las condiciones de referencia que definen la masa aparente. Ésta se define como la masa que ejerce la misma fuerza sobre un instrumento para pesar como la misma de una masa de un material de referencia de densidad especificada. Bajo las siguientes condiciones ambientales: $T = 293.15$ K, densidad del aire = $1.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (aire de composición típica, exactamente a 20 °C y presión atmosférica 1013.90 hPa y humedad relativa de 50% HR). El bronce fue el material de referencia más común para las pesas de los laboratorios, su densidad es $8400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Este material fue reemplazado con por el acero inoxidable el cual tiene una densidad de $8000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

La masa real de un cuerpo, es una medida de la cantidad de materia que tiene un objeto se relaciona con el número y el tipo de átomos que están presentes. La masa real o simplemente masa no cambia con la posición del cuerpo, movimiento o alteración de su forma. La unidad de masa en el SI es el kilogramo.

La relación entre la masa real y la masa aparente se muestra en la ecuación 1 [2]:

$$M_o = M_a \left[\frac{1 - \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_{\text{ref}}}}{1 - \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_o}} \right] \quad (1)$$

Donde:

M_o es la masa real del objeto

M_a es la masa aparente (valor del display de la balanza)

ρ_{aire} es la densidad del aire en las condiciones de la pesada.

ρ_o es la densidad del objeto que se está pesando.

ρ_{ref} es la densidad de las pesas utilizadas en la pesada (se emplea como valor estándar $8.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ que el valor de la densidad del acero).

Si la densidad del objeto es menor que $8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ su masa real será más grande que su masa aparente.

Si la densidad del objeto es más grande que $8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ su masa real será más pequeña que su masa aparente.

Si la densidad del objeto es igual a $8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ su masa real será exactamente igual que su masa aparente.

La diferencia entre la masa aparente y la masa real es el efecto del empuje del aire sobre la diferencia del volumen de la sustancia con respecto al volumen convencional a una densidad de $8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Una gráfica de la ecuación 1 muestra que el error es menor que el 0.1 % para objetos que tienen una densidad de $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, o mayor. Para sólidos o líquidos de baja densidad los efectos de flotación son significativos y se debe hacer una corrección de su masa.

El intervalo de la densidad de las pesas utilizadas en las balanzas de un solo brazo o para la calibración de balanzas analíticas electrónicas es de 7.8 a $8.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, dependiendo del fabricante. Para la mayoría de las veces resulta adecuado emplear $8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

REFERENCIAS

[1] OIML D 28 Conventional value of the result of weighing in air, International Organization of Legal Metrology, OIML (2004).

[2] Michael R., Winward, Earl M. Woolley, Eliot A. Butler, Anal. Chem. 49 (1977) 2126-2128

ANEXO 4: INCERTIDUMBRE DE LA PENDIENTE Y LA ORDENADA AL ORIGEN DE UN AJUSTE POR MÍNIMOS CUADRADOS

Para estimar incertidumbres de la pendiente σ_b y de la ordenada al origen σ_a se emplean las ecuaciones 1 y 2 respectivamente:

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{N \cdot s^2}{\Delta}} \quad (1)$$

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{s^2 \sum x_i^2}{\Delta}} \quad (2)$$

Donde N es el número total de datos, x_i es el valor de la i -ésima variable independiente, y s^2 y Δ se calculan con las ecuaciones 3 y 4 respectivamente:

$$s^2 = \frac{1}{N-2} \sum (y_i - a - bx_i)^2 \quad (3)$$

$$\Delta = N \sum x_i^2 - \left(\sum x_i \right)^2 \quad (4)$$

Donde y_i es el valor de la i -ésima variable dependiente y a es el valor de la ordenada al origen y b es el valor de la pendiente

Los valores de la entalpía de vaporización de cada compuesto fueron calculados como el promedio pesado μ tomando en cuenta el valor de entalpía de cada una de las series experimentales. El promedio pesado se calcula con la ecuación 5:

$$\mu = \frac{\sum \left(\frac{x_i}{\sigma_i^2} \right)}{\sum \left(\frac{1}{\sigma_i^2} \right)} \quad (5)$$

Donde x_i y σ_i son los datos de entalpía de vaporización y su incertidumbre respectivamente. La incertidumbre para el promedio pesado σ_μ se calcula con la ecuación 6:

$$\sigma_{\mu} = \sqrt{\frac{N}{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}}} \quad (6)$$

Donde N es el número de datos de entalpía de vaporización y σ_i es la incertidumbre de cada valor de entalpía de vaporización.

REFERENCIAS

P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill Book Company, Chapter 6, New York 1969.