



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

LICENCIATURA EN QUÍMICA

CARACTERIZACIÓN TERMOQUÍMICA DE ALGUNOS DERIVADOS DEL ISOXAZOL

TESIS
PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA
JAIME CARVENTE MERINO

DIRECTOR DE TESIS
DR. HENOC FLORES SEGURA

ASESOR TÉCNICO
DRA. ELSA ADRIANA CAMARILLO JIMÉNEZ

H. PUEBLA DE Z.

AGOSTO 2016

1. INTRODUCCIÓN.	4
2. OBJETIVOS.	6
2.1 Objetivo general.	6
2.2 Objetivos específicos.	6
3. ANTECEDENTES.	7
3.1 Química del isoxazol y sus derivados.	7
3.2 Análisis Térmico.	11
3.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	11
3.2.2 Calibración del calorímetro diferencial de barrido.	16
3.2.3 Determinación de la pureza.	18
3.2.4 Determinación de la capacidad calorífica.	19
3.2.5 Análisis Termogravimétrico.	21
3.2.6 Calibración del equipo TGA Q500.	24
3.2.7 Determinación de la entalpía de sublimación por termogravimetría.	24
3.3 Calorimetría de combustión.	26
3.3.1 Calorímetro isoperibólico de bomba semi-micro.	28
3.3.2 Calibración del calorímetro de combustión.	30
3.3.3 Calculo del incremento de temperatura.	32
3.4 Determinación de la energía de combustión estándar.	33
3.5 Determinación de las entalpías de formación a partir de las energías de combustión.	36
3.6 Termoquímica de cambio de fase.	36
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	37
4.1 Calorimetría diferencial de barrido.	37
4.1.1 Calibración de DSC.	37
4.1.2 Determinación de la pureza, temperatura y entalpía de fusión.	37
4.1.3 Determinación de la capacidad calorífica.	38
4.2 Calorimetría de combustión.	38
4.2.1 Calibración del calorímetro.	38
4.2.2 Experimentos de combustión.	39
4.2.3 Propiedades de las sustancias que intervienen en la combustión.	41
4.2.4 Determinación de la densidad.	42
4.3 Análisis termogravimétrico.	43
4.3.1 Calibración del equipo TGA Q500.	43
4.3.2 Experimentos termogravimétricos de los compuestos estudiados.	43
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	44
5.1 Calorimetría diferencial de barrido.	44
5.1.1 Determinación de pureza, temperatura y entalpía de fusión.	44
5.1.2 Determinación de la capacidad calorífica.	45
5.2 Calorimetría de combustión.	47
5.3 Análisis termogravimétrico.	53
6. CONCLUSIONES.	62
7. BIBLIOGRAFÍA.	63
8. ANEXO	65

Índice de figuras

Figura 1. a) Furano b) Pirrol c) Tiofeno.	7
Figura 2. Familia de azoles.	7
Figura 3. Dimensiones moleculares del isoxazol.	8
Figura 4. Síntesis de derivados de isoxazol propuesta por Ajay Kumar y colaboradores.	8
Figura 5. 3,5-dimetil-4-nitroisoxazol.	9
Figura 6. Síntesis de arilmetileno bis-isoxazol[4,5-b]piridina-N-óxido.	9
Figura 7. 5-amino-3,4-dimetilisoxazol.	10
Figura 8. Resistencias térmicas en el sistema DSC de compensación de potencia.	12
Figura 9. DSC de flujo de calor con sistema de medición tipo torre (TA instrument).	14
Figura 10. DSC Q2000 TA Instrument.	15
Figura 11. Termograma de fusión de una muestra pura.	15
Figura 12. Termograma de fusión de un material de referencia.	17
Figura 13. Termograma obtenido por el método de los dos pasos.	20
Figura 14. Esquema de una termobalanza.	22
Figura 15. TGA Q500 TA Instrument.	23
Figura 16. Esquema de un calorímetro.	26
Figura 17. Bomba de micro combustión.	29
Figura 18. Esquema del calorímetro isoperibólico de bomba semi-micro.	30
Figura 19. Termograma característico de una reacción de combustión.	32
Figura 20. Diagrama de las correcciones de Washburn.	35
Figura 21. Termograma de fusión del 5A34DMI obtenido en el equipo DSC Q2000 TA Instrument.	44
Figura 22. Termograma de fusión del 35DM4NI obtenido en el equipo DSC Q2000 TA Instrument.	44
Figura 23. Termograma de capacidad calorífica de 5A34DMI.	46
Figura 24. Termograma de capacidad calorífica de 35DM4NI.	46
Figura 25. Gráficos de $-\ln(dm/dt \cdot T^{1/2})$ vs $1/T$ del 5A34DMI.	56
Figura 26. Gráficos $-\ln(dm/dt \cdot T^{1/2})$ vs $1/T$ del 35DM4NI.	59

Índice de tablas.

Tabla 1. Materiales estándar utilizados en la calibración de un DSC.	17
Tabla 2. Procesos que pueden ser estudiados por termogravimetría.	21
Tabla 3. Métodos de calentamiento empleados para el análisis de los compuestos por DSC.	38
Tabla 4. Propiedades físicas de los compuestos que participan en los experimentos de combustión.	41
Tabla 5. Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del compuesto 5A34DMI.	45
Tabla 6. Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del compuesto 35DM4NI.	45
Tabla 7. Valores obtenidos de los experimentos de capacidad calorífica a $T= 298.15$ K.	46
Tabla 8. Resultados de los experimentos de calibración con ácido benzoico obtenidos en el calorímetro de combustión de bomba semi-micro a $T= 298.15$ K y $P=0.1$ MPa.	48
Tabla 9. Resultados de los experimentos de combustión del 5-amino-3,4-dimetilisoxazol a $T= 298.15$ K y $P= 0.1$ MPa.	49
Tabla 10. Resultados de los experimentos de combustión de 3,5-dimetil-4-nitroisoxazol a $T= 298.15$ K y $P=0.1$ MPa.	50
Tabla 11. 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 $P= 0.1$ MPa.	52
Tabla 12. Datos experimentales y valores de entalpías de sublimación para el 5A34DMI.	54
Tabla 13. Datos experimentales y valores de entalpías de sublimación para el 35DM4NI.	57
Tabla 14. Valores de entalpías de sublimación a la temperatura experimental y a la temperatura de 298.15 K.	60
Tabla 15. Entalpías estándar molar de formación y de sublimación a $T= 298.15$ K de los compuestos estudiados.	60
Tabla 16. Comparación entre las entalpías estándar molar de formación y de sublimación a $T= 298.15$ K obtenidos en este trabajo y los reportados por Hamilton.	61

1. INTRODUCCIÓN

La fisicoquímica es el estudio de los principios físicos fundamentales que gobiernan las propiedades y el comportamiento de los sistemas químicos [1]. Sus conceptos sirven para explicar e interpretar las observaciones de la materia. Asimismo, la Fisicoquímica ha sido fundamental en el desarrollo e interpretación de las técnicas modernas empleadas para la determinación de la estructura y propiedades físicas y químicas de la materia. Un sistema químico puede estudiarse desde un punto de vista microscópico o macroscópico. El primero se basa en el concepto de molécula mientras que en el segundo se estudian propiedades de la materia en gran escala sin utilizar directamente el concepto de molécula.

La Fisicoquímica puede dividirse para su estudio en: Termodinámica, Química cuántica, Mecánica estadística y Cinética química. La termodinámica es una ciencia macroscópica que estudia las relaciones entre las diferentes propiedades de equilibrio (o cercanos a él) de un sistema y los cambios que experimentan las propiedades de equilibrio durante los procesos.

La Termodinámica es una rama central en las ciencias que tienen aplicaciones importantes en Química, Física, Biología e Ingeniería. Es una disciplina totalmente lógica y puede aplicarse sin técnicas matemáticas complejas. El inmenso valor práctico de la Termodinámica radica en que sistematiza la información que se obtiene en experimentos efectuados con sistemas y permite conseguir conclusiones sin más experimentación, acerca de otros atributos aspectos de los mismos sistemas y acerca de aspectos atributos semejantes de otros sistemas [2].

Gran parte del tiempo, se piensa en la energía y en la forma en que los cambios energéticos acompañan a los cambios químicos. Aunque la energía total no puede ser conocida, se pueden determinar fácilmente los cambios que se producen en proceso con cambios químicos. La rama de la Termodinámica encargada de estudiar estos cambios energéticos asociados a los cambios químicos es la Termoquímica.

La palabra Termoquímica tiene dos raíces: termo, que significa "temperatura o energía", y la química es "la ciencia que se ocupa del estudio de la composición, propiedades y transformación de la materia". Absolutamente todo posee energía. No se puede "ver" esta energía directamente, ni tampoco experimentarla excepto bajo ciertas condiciones. La energía se encuentra "encerrada" dentro de una sustancia de tres maneras principalmente. En primer lugar, la energía está contenida dentro del núcleo atómico. La única manera de liberar es dividir el núcleo, como ocurre en las centrales nucleares y en armas atómicas. En segundo lugar, la energía se encuentra contenida dentro de los enlaces químicos, y en tercer lugar, la energía se encuentra como energía potencial, energía cinética y, traslacional, energía vibracional y rotacional de los átomos y enlaces dentro de la sustancia, ya sea atómico, molecular o iónico. Estas energías son normalmente mucho menores que las energías de los enlaces químicos.

La magnitud de la energía química cambia durante una reacción debido a la alteración del número y / o la naturaleza de los enlaces en una sustancia química. Durante el proceso de ruptura y formación de enlaces, la cantidad de energía que se absorbe o que se desprende está definida perfectamente. Es posible medir estos cambios energéticos haciendo uso de algunas técnicas experimentales, tal es el caso de la calorimetría. La calorimetría ha sido conocida durante bastante

tiempo como un método muy eficaz en las ciencias naturales. La medición precisa de algunas propiedades termoquímicas ha construido la base para el progreso en la Termodinámica.

El desarrollo sistemático de la calorimetría se inició a causa del apogeo de las máquinas de vapor que, para mejorar su rendimiento, exigían el conocimiento de las propiedades térmicas de los materiales empleados. El primer gran montaje calorimétrico de la historia fue motivado por el primer contrato de investigación científica firmado por un estado moderno, el francés, que dio lugar a los informes elaborados por Víctor Regnault sobre el agua, su vapor y otras sustancias. El segundo gran impulso recibido por la calorimetría se debió al desarrollo de la Termoquímica en manos de Julius Thomsen y Marcellin Berthelot que utilizaron las técnicas calorimétricas para asignarle propiedades energéticas a las diferentes sustancias químicas. Por último, a partir de la segunda Guerra Mundial la calorimetría ha entrado en una nueva fase de desarrollo debido principalmente a la crisis de la energía y a la aparición de numerosos materiales nuevos. En esta última etapa la calorimetría ha contado con la ayuda inestimable de la electrónica y de la informática, que le han permitido perfeccionar los métodos ya existentes y desarrollar otros nuevos más amplios, precisos y económicos [3].

Estudios calorimétricos de las reacciones de combustión en atmósfera de oxígeno ha sido una fuente importante de datos de entalpías de formación, en particular para compuestos orgánicos e inorgánicos. El proceso de combustión produce cambios de temperatura dentro de un calorímetro; cambios que se miden en función del tiempo durante todo el experimento. Estas medidas permiten determinar el cambio de energía de combustión del compuesto ($\Delta_c u^\circ$) con una alta precisión. Posteriormente, haciendo uso de las ecuaciones de la Termodinámica, estos valores sirven para calcular las correspondientes entalpías molares de formación estándar ($\Delta_f H_m^\circ$).

En investigación científica, la síntesis orgánica conduce a obtener cantidades muy pequeñas de sustancia, que con las técnicas calorimétricas convencionales, tales como calorimetría de combustión macro, es muy difícil llevar a cabo un estudio termoquímico sistemático de este tipo de compuestos. Considerando que en un experimento de combustión, la sustancia estudiada es completamente destruida y que muchos compuestos de interés son sintetizados en pequeñas cantidades y con métodos complejos y costosos, la tendencia entre los investigadores en calorimetría de combustión es la miniaturización de los calorímetros para así poder trabajar con pequeñas cantidades de muestra sin perder precisión, para realizar estudios estructurales a partir de datos experimentales confiables.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general.

Realizar el estudio termoquímico de dos derivados del isoxazol: 5-amino-3,4-dimetilisoxazol y 3,5-dimetil-4-nitroisoxazol; haciendo uso de técnicas calorimétricas tales como la calorimetría diferencial de barrido, calorimetría de combustión y termogravimetría para relacionar sus propiedades termoquímicas con su estructura molecular.

2.2 Objetivos específicos:

- Determinar la capacidad calorífica (C_p), entalpía de fusión ($\Delta_{\text{fus}}H$), temperatura de fusión (T_{fus}) y fracción molar (x) de 5-amino-3,4-dimetilisoxazol y 3,5-dimetil-4-nitroisoxazol empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Determinar experimentalmente las energías de combustión específica estándar ($\Delta_c u^\circ$) de los compuestos 5-amino-3,4-dimetilisoxazol y 3,5-dimetil-4-nitroisoxazol, utilizando un calorímetro isoperibólico de bomba semi-micro.
- Calcular la energía molar estándar de combustión ($\Delta_c U_m^\circ$), entalpía molar estándar de combustión ($\Delta_c H_m^\circ$) y entalpía molar estándar de formación ($\Delta_f H_m^\circ$), haciendo uso de los valores obtenidos experimentalmente.
- Determinar experimentalmente la entalpía de sublimación $\Delta_{\text{sub}}H$ de cada uno de los compuestos de estudio haciendo uso de la termogravimetría. Una vez obtenido los valores a temperatura media experimental, calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K.
- Calcular la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa a 298.15 K de cada uno de los compuestos de estudio, a partir de la entalpía de sublimación y de la entalpía de formación molar estándar en fase cristalina.

3. ANTECEDENTES

3.1 Química del isoxazol y sus derivados

El isoxazol es un compuesto orgánico perteneciente a la familia de los azoles. Este tipo de moléculas son un grupo de heterociclos que se derivan formalmente del Furano, Pirrol y Tiofeno (figura 1) por sustitución de uno de los grupos metilenos por un átomo de nitrógeno.

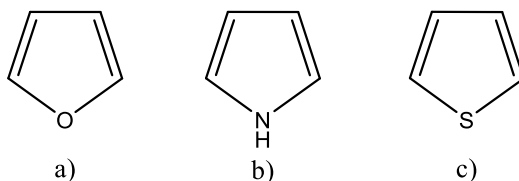


Figura 1. a) Furano b) Pirrol c) Tiofeno.

Cuando se lleva a cabo la sustitución de un átomo de carbono de la posición 3 por un átomo de nitrógeno, se genera oxazol, imidazol y tiazol, mientras que si la inserción del átomo de nitrógeno se efectúa en el átomo carbono de la posición 2, se obtiene isoxazol, pirazol e isotiazol respectivamente (figura 2).

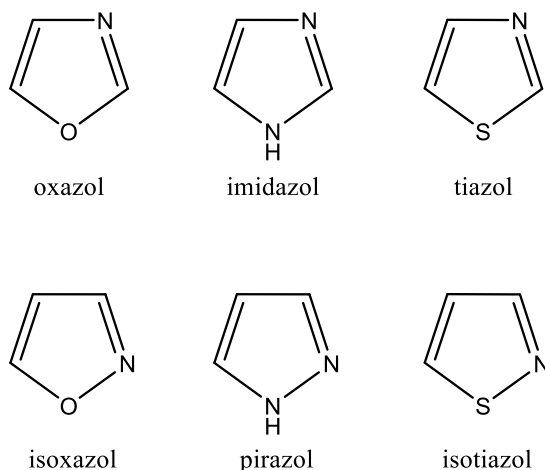


Figura 2. Familia de azoles.

En su mayor parte, este grupo de heterociclos tiene propiedades y experimenta reacciones características de los compuestos aromáticos. Puede decirse de manera general que los diversos sistemas de anillos azólicos son más estables que el furano, el pirrol y el tiofeno.

Al considerar los diagramas de orbitales moleculares de estas sustancias, se ve que cada uno de los átomos de carbono aporta un electrón $1p_z$ al orbital molecular, mientras que el nitrógeno del azol dona uno, y el segundo heteroátomo 2 electrones para completar el sexteto aromático. Además de que este arreglo electrónico produce una capa estable de 6 electrones π deslocalizados, se observa que el átomo de nitrógeno del azol posee un par adicional de electrones localizados situados en sentido ortogonal a la nube π -molecular. Este par de electrones permite que los azoles funcionen como bases y tengan cierto grado de carácter nucleofílico. La basicidad de los azoles puede ir desde el imidazol, fuertemente básico ($pK_a=7$), hasta los heterociclos débilmente básicos como tiazol ($pK_a=2.5$), pirazol ($pK_a=2.5$) e isoxazol ($pK_a=1.3$) [4]. Las longitudes moleculares de isoxazol,

según lo determinado por espectroscopía de microondas, son como se muestra en la figura 3 [5].

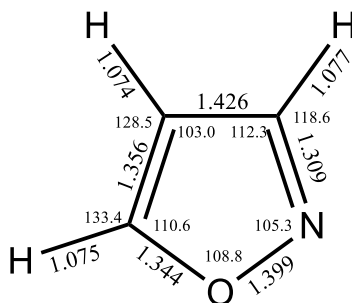


Figura 3. Longitudes moleculares del isoxazol. Longitud de enlace (Å), ángulo de enlace (°)

La apertura del anillo es considerablemente sencilla, especialmente por termólisis o fotólisis debido al débil enlace N-O, por hidrogenólisis y por desprotonación. Sin embargo, pueden experimentar reacciones de sustitución electrofílica aromática en la posición 4 y la sustitución nucleofílica aromática de grupos salientes en la posición 3 y 5. Reacciones de adición rara vez se observan, aunque algunos aductos de halógenos son aislables [6].

Los heterociclos que contienen un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno dentro de su anillo son considerados como una clase importante de compuestos en química medicinal debido a sus diversas aplicaciones biológicas. Los isoxazoles son una clase importante de heterociclos, que se emplean en gran medida en el área de los productos farmacéuticos y terapéuticos, tales como antibacterianos, antibióticos, antitumorales, antifúngicos, antituberculosos, anticancerígenos y ulcerogénicos [7].

Debido a las diversas aplicaciones que muestra una parte de la familia de los isoxazoles llevaron a los investigadores a desarrollar nuevas rutas para la síntesis de derivados del isoxazol. Por ejemplo, Ajay Kumar y colaboradores reportaron el uso de óxidos de nitrilo como intermedios versátiles en la síntesis de derivados del isoxazol. Las oximas tratadas con $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$ (iodo hipervalente) conduce a la formación rápida de óxidos de nitrilo que fueron atrapados in situ con terminales y cíclicos alquinos eficiente para dar isoxazoles 3,5-disustituido y 3,4,5-trisustituidos con alto rendimiento (Figura 4). El procedimiento es conveniente experimentalmente, evita el aislamiento y la manipulación de cloruros potencialmente dañinos e inestables [7].

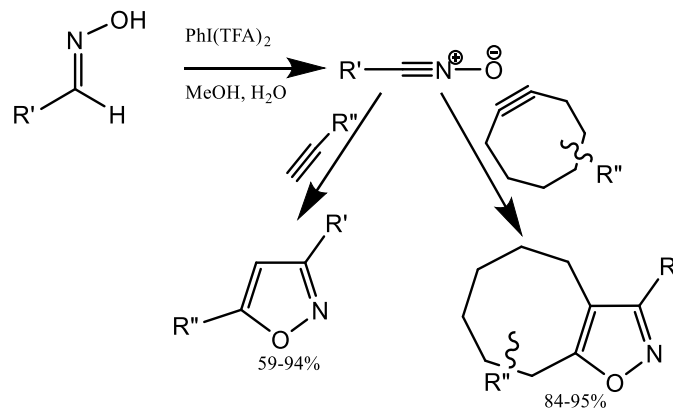


Figura 4. Síntesis de derivados de isoxazol propuesta por Ajay Kumar y colaboradores.

Los compuestos estudiados en este trabajo, son derivados 3,4,5-trisustituido del isoxazol. Ambos compuestos presentan gran importancia en la síntesis de productos farmacéuticos y terapéuticos.

El compuesto 3,5-dimetil-4-nitroisoxazol, mostrado en la figura 5, presenta principalmente actividad anticancerígena, además es materia prima versátil que lleva a diferentes compuestos funcionalizados que pueden hacerse reaccionar selectivamente para generar molecularmente diversos productos.

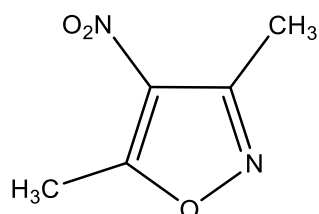


Figura 5. 3,5-dimetil-4-nitroisoxazol. (35DM4NI).

En 2012 un grupo de trabajo de la universidad de Kakatiya de la India, inspirados en la actividad potencial de la piridina N-óxido, y el deseo de desarrollar nuevas estrategias de síntesis, realizaron la síntesis de arilmetileno bis-isoxazol[4,5-b]piridina-N-óxido el cual presenta actividad anticancerígena importante, usando como materia prima 3,5-dimetil-4-nitroisoxazol [8].

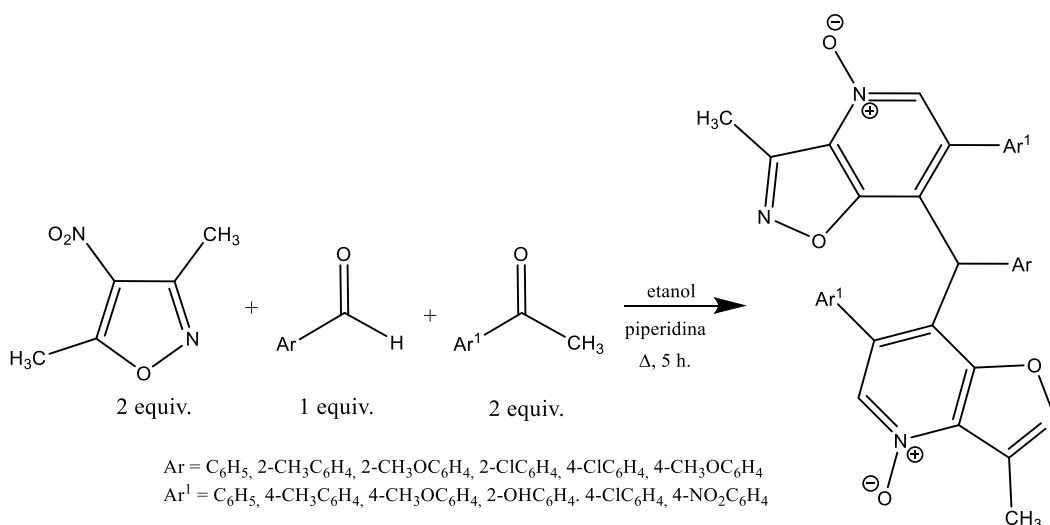


Figura 6. Síntesis de arilmetileno bis-isoxazol[4,5-b]piridina-N-óxido.

El compuesto 5-amino-3,4-dimetilisoxazol, mostrado en la figura 7, tiene un papel importante como materia prima en la síntesis de 4'-[(imidazol-1-il) metil] bifenil-2-sulfonamidas el cual tiene actividad antagonista potente contra la angiotensina [9].

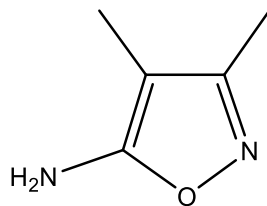


Figura 7. 5-amino-3,4-dimetilisoxazol.
(5A34DMI)

Dada la importancia de este tipo de compuestos, es deseable el conocimiento de sus propiedades, particularmente las que estén relacionadas con su reactividad y estabilidad, para poder así entender de mejor manera su comportamiento.

3.2 Análisis Térmico

El análisis térmico se ha definido como "un grupo de técnicas en las que una propiedad física de una sustancia y / o sus productos de reacción se mide como una función de la temperatura, mientras que la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado" [10]. La definición formal generalmente se amplió para incluir los estudios isotérmicos, en los que la propiedad de interés se mide en función del tiempo.

Dado que todos los materiales responden ante un flujo de calor de alguna manera, el análisis térmico se ha aplicado a casi todos los campos de la ciencia, con un fuerte énfasis en la solución de problemas en la ciencia de materiales e ingeniería, así como en la investigación. El análisis térmico es aplicable siempre que el interés principal sea determinar el efecto del calor sobre un material, aunque las técnicas también se pueden utilizar como un medio de exploración de un sistema para obtener otros tipos de información.

3.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y la referencia se someten a un programa de temperatura controlado.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que puede detectar transferencias de energía en procesos exotérmicos o endotérmicos causados por cambios de fase, oxidación y algunos otros procesos.

Los calorímetros diferenciales de barrido modernos están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calórico diferencial requerido para mantener una muestra del material, y una referencia inerte a la misma temperatura. Esta temperatura está normalmente programada para abarcar un intervalo de temperatura aumentando linealmente a una velocidad preestablecida.

El DSC se ha revelado como una técnica importante en el campo de la ciencia de materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rapidez en el análisis. Por otra parte, es bien sabido que el conocimiento de la estabilidad térmica de un material, así como la caracterización completa de sus transiciones, es de primordial interés en los materiales con potenciales aplicaciones industriales.

Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía, pueden medirse por DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC se puede destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica.
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Entalpías de fusión, vaporización y sublimación.
- Determinación de pureza.
- Estabilidad térmica.
- Transiciones cristalinas.

- Cinética de reacción.

Existen dos tipos básicos de DSC:

- Compensación de potencia.
- Flujo de calor.

Una característica común de ambos tipos de DSC es que la señal medida es proporcional a una velocidad de flujo de calor Φ y no a un potencial eléctrico como es el caso en la mayoría de los calorímetros clásicos. Esto se ve reflejado en una mejor resolución en las curvas $\Phi(t)$ permitiendo una mejor observación de las transiciones que se presentan durante los experimentos. Debido a que la velocidad de flujo de calor se mide directamente, permite a la técnica resolver problemas que surgen en muchos campos de aplicación [11].

a) DSC de compensación de potencia.

En los equipos de compensación de potencia, la muestra y la referencia son calentadas mediante elementos calefactores individualmente. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Hay que tener en cuenta que este sistema está dividido en dos bucles distintos, como se muestra en la figura 8. Uno de estos bucles controla la temperatura media (T_p), de forma que la temperatura T_p de la muestra y de la referencia aumenten a una misma velocidad predeterminada, que es registrada. El segundo bucle tiene como función modificar la potencia de entrada a fin de anular la diferencia de temperatura. En esto consiste el principio de “balance nulo” de temperatura [12]. De este modo, las temperaturas de los portamuestras se mantienen iguales mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora. La señal producida es proporcional a la diferencia del calor de entrada a la muestra y a la referencia, dH/dt , es enviada al registrador.

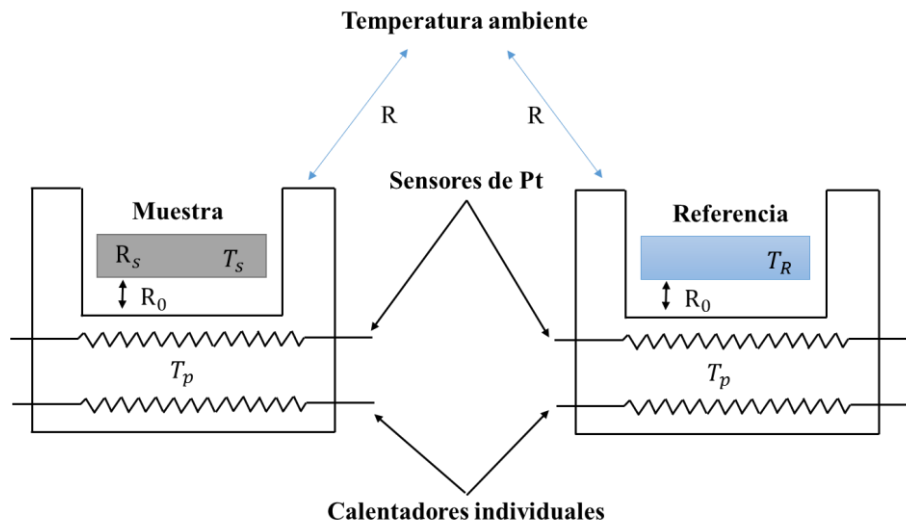


Figura 8. Resistencias térmicas en el sistema DSC de compensación de potencia.

b) DSC de flujo de calor.

EL DSC de flujo de calor mide la velocidad de flujo de calor entre una muestra y una referencia cuando ambos están en un ambiente controlado. En este tipo de equipos el intercambio de calor es medido con una resistencia térmica a través de un circuito de conducción de calor bien definido. La señal medida es una diferencia de temperatura; en donde se determina la intensidad de intercambio, y la velocidad de flujo de calor Φ resultante es proporcional a la diferencia de temperatura.

En los equipos comerciales, la trayectoria de intercambio de calor se realiza de diferentes maneras, pero siempre con el sistema de medición que sea suficientemente dominante. Los sistemas de medición más importantes son:

- **Sistema de medición tipo disco:** Donde el intercambio de calor tiene lugar a través de un disco que sirve como soporte de la muestra sólida.

Características: Diseño simple y fácilmente operable con una alta sensibilidad, el volumen de muestra es pequeño, pero el intercambio de calor entre el horno y la muestra está limitada el cual sólo permite velocidades de calentamiento y enfriamiento medianas.

- **Sistema de medición de tipo cilindro:** Donde el intercambio de calor entre las cavidades de la muestra cilíndrica y el horno se lleva a cabo a través de una trayectoria con baja conductividad térmica (a menudo una termopila).

Características: Muy sensible con un volumen de muestra grande pero con una gran constante de tiempo que permite solamente bajas velocidades de calentamiento, la sensibilidad por unidad de volumen es, sin embargo, muy alta.

- **Sistema de medición de tipo torre:** Donde el intercambio de calor tiene lugar a través de pequeños cilindros huecos que sirven como soporte de la muestra.

Características: Diseño más sofisticado con alta sensibilidad y respuesta térmica rápida que permite grandes velocidades de calentamiento y enfriamiento, el volumen de muestra es pequeño.

Los DSC de flujo de calor con sistema de medición tipo torre presentan una característica principal la cual es, que el flujo de calor esencial pasa desde el fondo del horno a través de la chaqueta de dos cilindros de pared delgada a la parte superior de ellos, estos dos cilindros sirven como soporte de la muestra y la referencia. Este tipo de DSC parece ofrecer algunas ventajas frente al DSC de tipo disco, que son:

- Un sistema pequeño combinado con una masa pequeña.
- Una vía corta de conducción de calor.
- Una conexión estrictamente directa de la muestra y la referencia en el horno.
- No existe ninguna interferencia entre los eventos de la muestra y de la referencia.

Esto ocasiona que el horno sea más pequeño, provocando que el tiempo de respuesta térmica sea mucho menor, lo que permite velocidades de calentamiento y enfriamiento más rápidas, y frecuencias más altas en el método de temperatura modulada.

Además de la temperatura de la muestra y de la referencia, la temperatura de apoyo en el centro de la placa inferior T_0 se mide en este sistema de medición. Con estos datos es posible determinar las cantidades adicionales que son esenciales para el rendimiento del DSC y así corregir la influencia de la inercia térmica. La base teórica de esta tecnología es conocida como Tzero™ DSC.

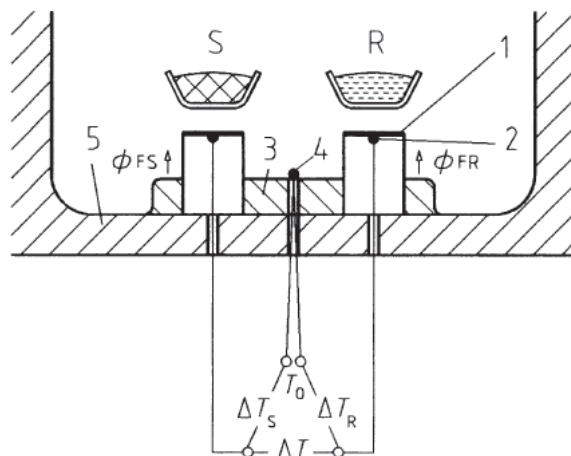


Figura 9. DSC de flujo de calor con sistema de medición tipo torre (TA Instrument).

1 Plataforma elevada para la muestra y la referencia, 2. Área del termopar 3. Estructura, 4. Termopar, 5. Horno, S muestra, R referencia, ΔT diferencia de temperatura de la plataforma, T_0 Temperatura del horno.

El equipo utilizado en este trabajo es un DSC Q2000 de TA Instrument. Este equipo está acoplado a una computadora para el registro y análisis de los datos. El horno calorimétrico está conectado a un dispositivo de enfriamiento RSC90 y permite trabajar en un intervalo de temperatura de -90 °C a 550 °C , este dispositivo permite lograr enfriamientos rápidos (figura 10).



Figura 10. DSC Q2000 TA Instrument.

El DSC es una técnica termo analítica en la cual, la diferencia en la cantidad de energía para incrementar la temperatura de una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. Al realizar un barrido lineal de la temperatura se obtiene un termograma, cuya variable independiente puede ser la temperatura o el tiempo y la variable dependiente es el flujo de energía necesario para mantener ambas celdas a la misma temperatura. La figura 11 muestra un termograma de fusión característico de la técnica.

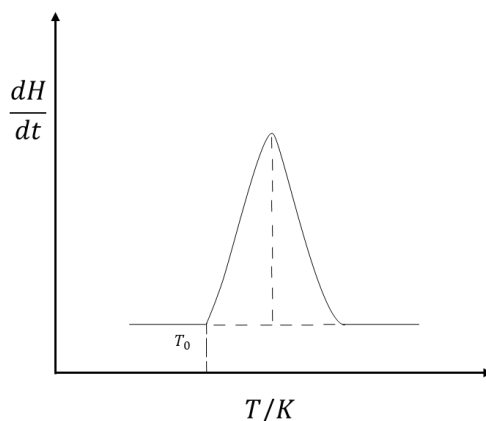


Figura 11. Termograma de fusión de una muestra pura.

La señal obtenida en el termograma es proporcional a la capacidad calorífica del sistema como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \frac{dT}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

Si se continúa calentando a la muestra, se llega a la temperatura de fusión y se forma un pico en el termograma como se muestra en la figura 12. El área del pico del termograma, A_c es

proporcional a la entalpía de fusión $\Delta_{\text{fus}}H$, y a la masa del compuesto m , tal y como se muestra en la ecuación 2.

$$m \cdot \Delta_{\text{fus}}H = K \cdot A_c \quad (2)$$

Donde a la constante de proporcionalidad (K) se le conoce como constante de calibración.

La anchura del pico es proporcional a la pureza del compuesto, así, entre más agudo sea el pico, la sustancia será más pura. En teoría si el compuesto fuera 100 % puro, el valor de la capacidad calorífica será infinito en el punto de fusión y en vez de obtener un pico se tendría una línea recta.

Generalmente la temperatura para el análisis en el DSC se programa de tal manera que la temperatura del contenedor de la muestra se incrementa linealmente en función del tiempo. La sustancia de referencia tiene una capacidad calorífica conocida en todo el intervalo de temperatura. El principio básico de esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se requiere un mayor flujo de energía hacia la celda de muestra para mantener ambas a la misma temperatura. El flujo de energía hacia la muestra depende del tipo de proceso (exotérmico o endotérmico). Observando la diferencia en el flujo de energía entre la muestra y la referencia, el DSC es capaz de medir la cantidad de energía absorbida o desprendida durante tales transiciones.

3.2.2 Calibración del calorímetro diferencial de barrido.

La calibración es un requisito fundamental para todos los estudios termoanalíticos. La calibración significa el establecimiento de una relación cuantitativa definida entre el valor de una cantidad indicada por el instrumento de medición y el valor verdadero. Por lo tanto, a fin de asegurar la precisión y repetitividad de los datos obtenidos durante el experimento, el sistema debe ser calibrado, y posteriormente se prueba en las condiciones en las cuales se va a someter. La precisión y la repetitividad del sistema sólo puede ser juzgada si es valorado con los estándares adecuados. Es por eso que antes de realizar cualquier experimento en el DSC es necesario obtener una constante de calibración del equipo la cual permite obtener resultados exactos y precisos en las mediciones. Para calcular dicha constante se emplea la ecuación 3:

$$K = \frac{\Delta_{\text{fus}}H \cdot m}{A_c} \quad (3)$$

Donde A_c es el área bajo la curva, m es la cantidad de sustancia del material estándar, $\Delta_{\text{fus}}H$ es la entalpía de fusión del material de referencia y K es la constante de calibración

Al realizar un experimento de fusión de un material estándar es fácil conocer la constante de calibración K ya que su entalpía de fusión es perfectamente conocida, se conoce también la masa del material de referencia y de la curva de fusión que se obtenga experimentalmente se puede determinar el área bajo la curva (figura 12).

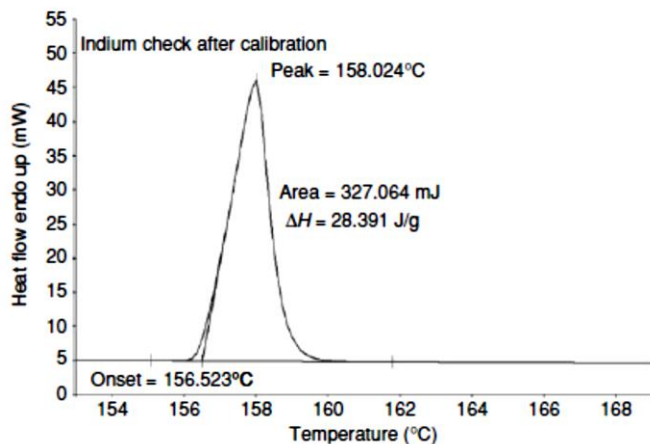


Figura 12. Termograma de fusión de un material de referencia.

Una vez integrada el área bajo la curva y determinada la constante de calibración, es fácil conocer el valor de la entalpía de fusión para alguna otra sustancia a partir de la ecuación 4:

$$\Delta_{\text{fus}}H = \frac{KA_c}{m} \quad (4)$$

Dicha constante depende principalmente de la geometría y conductividad térmica del portamuestras, de la atmósfera del horno calorimétrico, de la temperatura y presión [13]. Los materiales que se utilizan en la calibración deben de cumplir con las siguientes características:

- Un alto grado de pureza.
- Transición de fase bien definida.
- Estable termodinámicamente.
- No volátil.
- No debe de reaccionar con el material del crisol o gas de purga.
- Alta velocidad de transición.
- No debe influir el tamaño de grano, tamaño de partícula o forma.

En la tabla 1 se muestran los estándares utilizados comúnmente en la calibración de equipos de calorimetría diferencial de barrido [14].

Tabla 1. Materiales estándar utilizados en la calibración de un DSC.

Material estándar	M $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	T_{fus} K	$\frac{\Delta_{\text{fus}}h}{m}$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	Clasificación
Indio	114.82	429.75	28.6	Primario
Estaño	118.71	505.08	60.40	Primario
Zinc	65.39	692.68	107.40	Secundario
Galio	69.72	302.91	79.90	Secundario
Aluminio	26.98	933.47	398.1	Secundario

La elección del material de referencia depende de la temperatura de fusión del compuesto a analizar. Se recomienda que la diferencia de la temperatura de fusión entre un estándar y el compuesto a analizar no sea mayor a 30 °C

3.2.3 Determinación de la pureza.

El propósito de la determinación de la pureza de las sustancias es la prevención o reducción de los errores relacionados con la descripción de las propiedades físicas y comportamiento químico de una sustancia. Como es bien sabido, una pequeña cantidad de impureza en particular puede tener una influencia importante en el resultado de una medición o en una reacción, aunque en algunos casos el efecto de cantidades aún mayores de otras impurezas puede ser insignificante.

Para la obtención experimental de las propiedades termoquímicas, como la energía de combustión, entalpía de fusión y la capacidad calorífica, es necesario que el compuesto de estudio presente un alto grado de pureza, lo que asegura que el valor obtenido se atribuya solo al compuesto de interés.

Considerando que la energía de combustión es una propiedad extensiva (depende de la cantidad de sustancia) y es función de estado (no depende de la trayectoria), es necesario definir correctamente el estado inicial y final del sistema y la presencia de impurezas afectará a dicho estado, provocando la aparición de subproductos que no son considerados al final de los experimentos de combustión.

La determinación de la pureza por DSC se basa en el hecho de que la impureza disminuye el punto de fusión de un sistema eutéctico. Este efecto es descrito por la ecuación de van't Hoff [15].

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{RT_0^2 x_2}{\Delta_{\text{fus}}H} \frac{1}{F} \quad (5)$$

En donde T_{fus} es la temperatura de fusión, T_{fus}^* es la temperatura de fusión de la sustancia pura, R es la constante de los gases, es $\Delta_{\text{fus}}H$ la entalpía de fusión molar (calculada del área bajo la curva), x_2 es la fracción molar de la impureza y F es la fracción fundida.

La fracción fundida está dada por la siguiente ecuación.

$$\frac{1}{F} = \frac{A_{\text{tot}} + C}{A_{\text{par}} + C} \quad (6)$$

En donde A_{par} es el área parcial, A_{tot} es el área total de la curva obtenida por DSC y C es el factor de linealización.

Como la fracción fundida puede ser determinada a varias temperaturas, si se grafica la temperatura de fusión contra $1/F$ se obtiene una línea recta, siempre que $\Delta_{\text{fus}}H$ sea independiente de la temperatura. Conociendo la entalpía de fusión, la temperatura de fusión de la sustancia pura y la pendiente (m) de la recta podemos determinar la pureza de la sustancia.

$$x_2 = \frac{m \cdot \Delta_{\text{fus}}H}{R \cdot T_0^2} \quad (7)$$

Sin embargo, para que este método sea válido, se deben de cumplir ciertas condiciones:

- La sustancia no debe de presentar una impureza mayor al 3 % molar.
- La mezcla debe de comportarse como un sistema eutéctico ideal.
- La fusión debe ser una transición de primer orden.
- Durante la medición, el sistema sólido-líquido debe estar en equilibrio termodinámico.
- La impureza no debe de formar soluciones sólidas.

3.2.4 Determinación de la capacidad calorífica.

El calor intercambiado entre un sistema y sus alrededores puede ponerse de manifiesto de dos maneras. En el primero, cambia la temperatura del sistema, pero su estado físico y químico no se ve afectado por la interacción energética. En el segundo, se modifica el estado físico y/o químico del sistema, pero la temperatura permanece constante.

Para un determinado cambio de estado en un sistema que sufre un cambio definido de temperatura dT , el calor transferido desde el entorno puede tener diferentes valores, puesto que depende de la trayectoria del cambio de estado. La capacidad calorífica se define como la energía en forma de calor necesaria para incrementar la temperatura de una sustancia en una cantidad diferencial [16]. La capacidad calorífica media de un sistema en el intervalo de temperatura T_1 a T_2 es igual a la cantidad de calor intercambiada (Q) dividida por el incremento de temperatura; esto es:

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (8)$$

Cuando tanto Q como ΔT se hacen infinitamente pequeños, el límite a que tiende el cociente $Q/\Delta T$ define la capacidad calorífica del sistema a una temperatura dada; es decir

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (9)$$

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:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (10)$$

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v \quad (11)$$

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 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 12:

$$c_{p,\text{muestra}} = \frac{K_{\Phi}(T) \cdot (\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0)}{\beta \cdot m_{\text{muestra}}} \quad (12)$$

Donde Φ_0 es el flujo de calor de la línea base; Φ_{muestra} es el flujo 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.

Un termograma típico obtenido con este procedimiento se muestra en la figura 13.

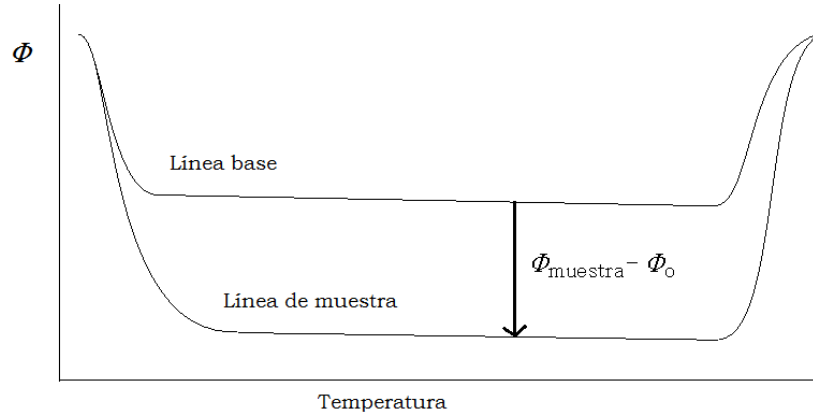


Figura 13. Termograma obtenido por el método de los dos pasos donde se muestran la línea base y de muestra.

3.2.5 Análisis Termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental en la que la masa de una muestra se mide como una función de la temperatura o del tiempo. La muestra se calienta, comúnmente, a una velocidad de calentamiento constante (medición dinámica) o mantenido a una temperatura constante (medición isotérmica), pero también puede ser sometido a programas de temperatura no lineales. Otro factor importante a considerar en los experimentos de termogravimetría es la atmósfera a utilizar ya que puede ser reactiva, oxidante o inerte. La termogravimetría es una de las técnicas más poderosas de análisis térmico desde el punto de vista cuantitativo, y por esta razón, se emplea a menudo en combinación con otras medidas. Los procesos susceptibles de estudiar con esta técnica se enumeran en la tabla 2.

Tabla 2. Procesos que pueden ser estudiados por termogravimetría.

Proceso	Aumento de masa	Pérdida de masa
Ad- o absorción	*	
Desorción		*
Deshidratación/desolvatación		*
Sublimación		*
Vaporización		*
Descomposición		*
Reacción sólido-sólido		*
Reacción sólido-gas	*	*

La termogravimetría se caracteriza por utilizar una termobalanza para medir la masa en función de la temperatura o del tiempo. En la figura 14 se observa un diagrama de los principales componentes de un equipo moderno. Los componentes varían según el diseño, la elección de un instrumento en particular está usualmente dictados por requisitos del problema objeto de la investigación (intervalo de temperatura, sensibilidad, etc.). El propio mecanismo de equilibrio es usualmente del tipo de desviación nula para garantizar que la posición de la muestra en el horno no cambiará.

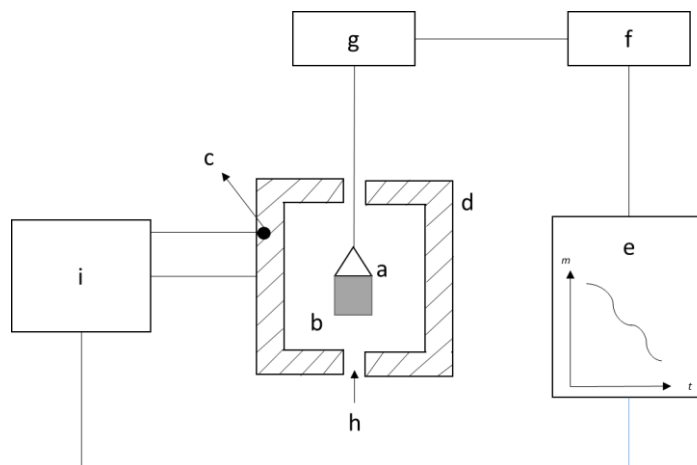


Figura 14. Esquema de una termobalanza.

- a) Muestra ; b) Sensor de temperatura de la muestra; c) Sensor de temperatura del horno; d) Horno; e) Registrador o el ordenador, registro de masa de la muestra, la temperatura y el tiempo; f) Control de la balanza; g) Microbalanza registradora; h) Gas; i) Programador de temperatura del horno.

Como con cualquier técnica instrumental, existen un número de factores que afectan la precisión y exactitud de los resultados experimentales. La termogravimetría probablemente tiene un mayor número de variables, debido a la naturaleza dinámica del cambio de temperatura de la muestra. Básicamente, los factores que pueden influir se dividen en factores instrumentales y factores relacionados con la muestra:

a) Factores instrumentales:

- **Portamuestras:** el material del crisol puede influir en la transferencia de energía en forma de calor debido a su conductividad térmica o por medio de una reacción química; los materiales más utilizados son platino, alúmina y aluminio. La geometría del crisol también es importante, ya que un crisol ancho y poco profundo permite una difusión rápida de los gases reactivos hacia la muestra y una difusión rápida de los gases producidos lejos de la misma, mientras que un crisol estrecho y profundo dificulta estos procesos.

- **Velocidad de calentamiento:** La transferencia de energía en forma de calor entre la fuente y la muestra no es instantánea, depende de la conducción, convección y radiación dentro del horno calorimétrico, existe entonces un retraso térmico que será mayor cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento.

- **La atmósfera:** Las mediciones termogravimétricas solamente son posibles si la muestra es libre de intercambiar materia con su entorno inmediato. Por tanto, un requisito importante es que la atmósfera de gas que rodea la muestra se pueda cambiar para adaptarse a los requisitos experimentales. La atmósfera es un factor importante a considerar debido a la diferente conductividad térmica que presentan los gases o a la influencia en una reacción química.

b) 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 pequeño permite un empaquetamiento más denso y por tanto una conductividad térmica mayor. Las partículas de diferentes tamaños causarán un cambio en la difusión de los gases producidos, lo cual alterará la velocidad de reacción y por tanto la forma de la curva.
- La masa de la muestra puede afectar a la curva de TG de tres maneras:
 - ✓ El grado de difusión del gas del producto a través de las partículas sólidas.
 - ✓ La existencia de grandes gradientes térmicos en toda la muestra, particularmente si se tiene una baja conductividad térmica.
 - ✓ Las reacciones endotérmicas o exotérmicas de la muestra causarán que la temperatura de la muestra se desvíe de un cambio de temperatura lineal (cuanto mayor sea la masa de la muestra, mayor es la desviación).

El equipo utilizado en este trabajo fue un TGA Q500 de TA Instrument, el cual se muestra en la figura 15.

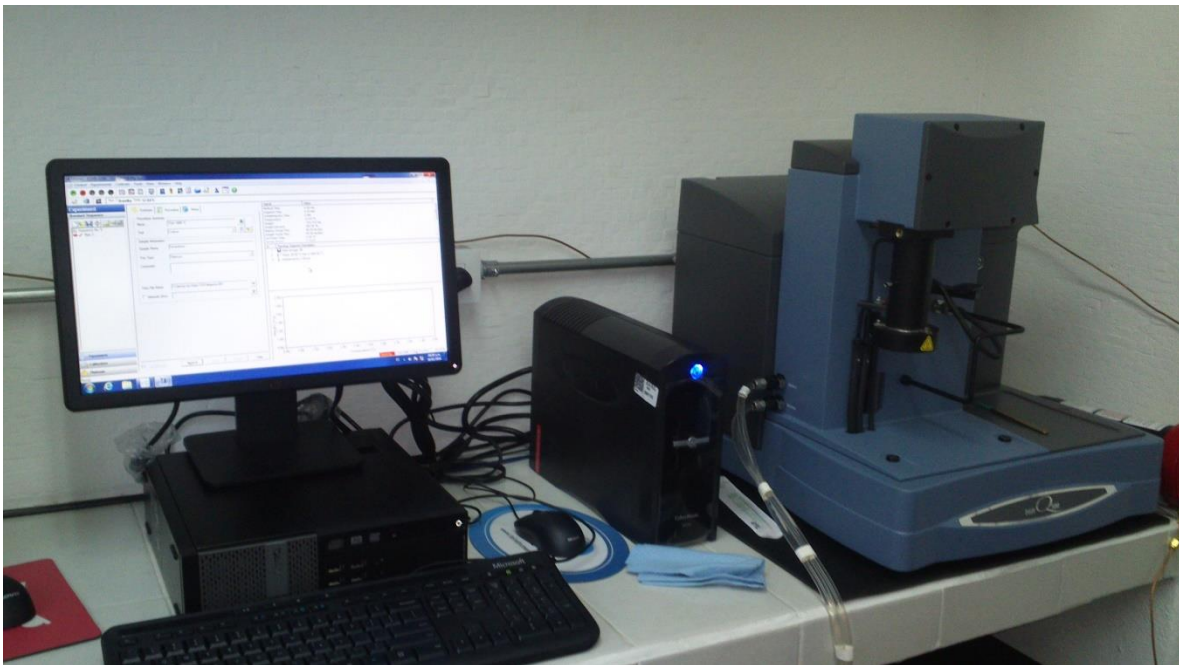


Figura 15. TGA Q500 TA Instrument.

3.2.6 Calibración del equipo TGA Q500

La termobalanza mide la masa de la muestra en función de la temperatura. Por esta razón debe asegurarse que los valores de masa y temperatura sean medidos exactamente.

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

3.2.7 Determinación de la entalpía de sublimación por termogravimetría.

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:

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta H_m}{T\Delta V} \quad (13)$$

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 de las fases.

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 $V_{m,gas}$, y si el gas se comporta idealmente se cumple $V_{m,gas} = RT/p$, donde R es la constante universal de los gases. De esta forma la ecuación 13 se transforma en la ecuación de Clausius–Clapeyron:

$$\ln p = C - \frac{\Delta H_m}{RT} \quad (14)$$

Donde p se puede expresar como:

$$p = \exp(-\Delta H_m/RT + C) \quad (15)$$

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:

$$\frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{A} = p\gamma \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (16)$$

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. En el proceso de sublimación, la velocidad de pérdida de masa dm/dt , en una superficie abierta se puede expresar como:

$$(dm/dt) = A\gamma\sqrt{M/2\pi RT} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT} + C\right) \quad (17)$$

Los términos constantes de la ecuación 17 se pueden agrupar en una sola constante k y aplicando logaritmos a la ecuación, se obtiene la ecuación 18:

$$\ln (dm/dt \sqrt{T}) = k - \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT} \quad (18)$$

Donde $k = \ln[A \gamma \sqrt{M/2\pi R}] + C$

La ecuación 18 se utiliza para calcular la entalpía de sublimación y de vaporización. Al graficar $\ln (dm/dt \sqrt{T})$ vs $1/T$, se obtiene una línea recta cuya pendiente corresponde al término $-(\Delta H_m/R)$. Para este tipo de determinaciones las presiones de vapor como una función de la temperatura no son necesarias. Por lo tanto para la aplicación de la ecuación 18, solo es necesario un dispositivo termogravimétrico que pueda medir con precisión la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura.

3.3 Calorimetría de combustión

El calor no se puede medir directamente, sólo a través de sus efectos. La forma más sencilla de medir el cambio en la energía interna dU es llevar a cabo una reacción en un recipiente de volumen constante y cuantificar la cantidad de calor desprendido. Los fenómenos de transporte de calor por conducción, radiación, convección y transferencia de calor son de importancia central en todos los calorímetros. Así, un calorímetro es un instrumento que permite determinar el cambio en la energía que sufre un sistema como resultado de la realización de un proceso físico o químico.

De manera general un calorímetro está formado por tres partes principales: el lugar donde se lleva a cabo la combustión (bomba), la parte donde se transfiere la energía de combustión (fluido térmico) y los alrededores (chaqueta).

Aunque existen muchos tipos diferentes de calorímetros, todos ellos representan variaciones de un mismo principio básico: el proceso a estudiar se lleva a cabo dentro de los límites de un espacio más o menos cerrado, que llamaremos calorímetro y se encuentra a una temperatura T_M , y está en contacto térmico con su alrededor, a la que se le conoce como chaqueta y se encuentra a una cierta temperatura T_F . Dependiendo del comportamiento de T_M y T_F (constante, igual o variable), los calorímetros se pueden clasificar de distintas maneras (isotérmico, adiabático, etc.) [17].

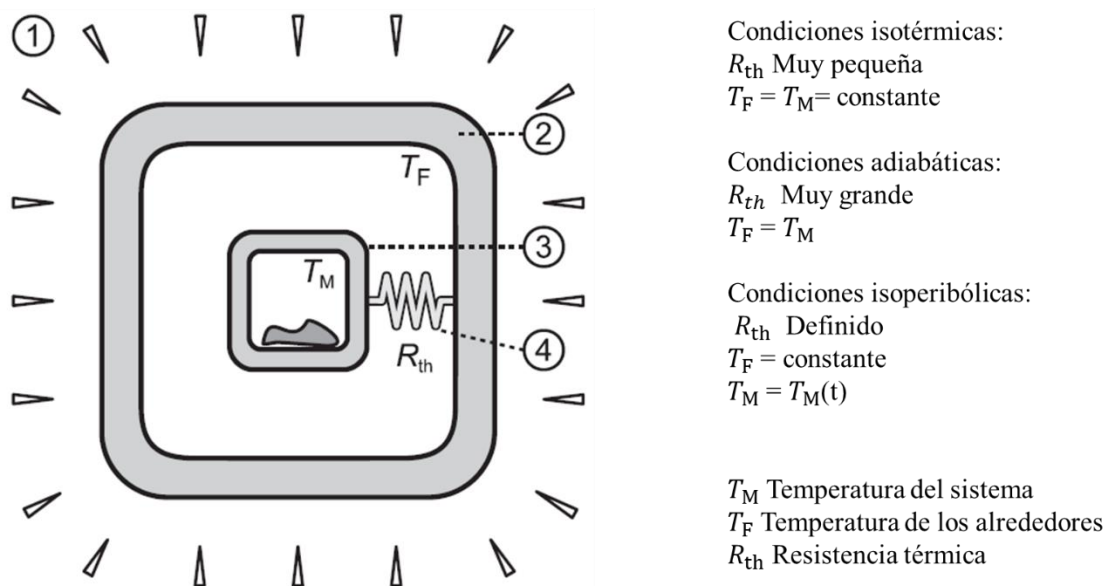


Figura 16. Esquema de un calorímetro.

Condiciones isotérmicas

En calorímetros que operan isotérmicamente, los alrededores y el sistema siempre tienen la misma temperatura, donde $T_F = T_M$ son constantes. En termodinámica fenomenológica, el estado isotérmico se establece si existe un intercambio de calor con los alrededores de capacidad calorífica infinita. Esto no es factible en calorimetría. En consecuencia, el funcionamiento isotérmico requiere una compensación del flujo de calor liberado de la muestra. Esto se puede lograr por una transición de fase (sistema de medición pasiva) o por los efectos termoeléctricos (sistema de medición activa). En condiciones estrictamente isotérmicas, T_F y T_M deben permanecer constantes en el tiempo y el espacio.

El término isotérmico no debe interpretarse demasiado estricto. No hay condiciones verdaderamente isotérmicas en el sistema de medición de un calorímetro de compensación, y menos en la muestra. Temperatura constante en el tiempo y el espacio no se puede esperar, ya que cualquier transporte de calor desde la muestra a la sustancia que experimenta la transición sería imposible en ausencia de una diferencia de temperatura. La magnitud de la diferencia de temperatura depende de la cantidad de calor emitido por unidad de tiempo de la superficie de la muestra, las conductividades térmicas de las sustancias que rodean la muestra (material en el recipiente), y su geometría. En calorímetros que implican una compensación eléctrica, el aislamiento de los sensores de temperatura y de los elementos de calentamiento o enfriamiento provoca diferencias de temperatura adicionales.

A pesar de estas limitaciones, se le considera un proceso "isotérmico" a los calorímetros donde $T_F = T_M$ son constantes.

Condiciones adiabáticas.

Los calorímetros también pueden funcionar de una manera adiabática. En este caso, en circunstancias ideales, ningún intercambio de calor se produce entre el sistema y sus alrededores. Hay tres formas de cumplir este requisito de manera satisfactoria.

- I. La reacción de la muestra tiene lugar tan rápidamente que ninguna cantidad apreciable de calor puede salir o entrar durante el intervalo de medición.
- II. El sistema de medición está separado de los alrededores por una resistencia térmica "infinitamente grande", es decir, aislada térmicamente de la mejor manera posible.
- III. La temperatura de los alrededores se controla para estar en cada momento igual a la del sistema, es decir, $T_F(t) = T_M(t)$

En el caso general, la temperatura de los alrededores debe coincidir con la del sistema a lo largo y con un retraso de tiempo insignificante. Este requisito no presenta problemas si el calor se libera a una velocidad lenta o moderada. Sin embargo, surgen dificultades en la presencia de un entorno de gran superficie y cambios bruscos en la temperatura del sistema de medición. Resistencia térmica (aislamientos) entre componentes tales como sensores de temperatura, material de la chaqueta (alrededores) y elementos de calentamiento o enfriamiento por un lado, y el tiempo necesario para el equilibrio de la temperatura en la chaqueta en el otro, resulta en una cierta inercia térmica que restringe las posibilidades de la operación adiabática del calorímetros en el caso de

reacciones rápidas. El control electrónico es el único método utilizado en la actualidad para establecer condiciones adiabáticas.

Condiciones isoperibólicas

La condición isoperibólica se refiere al uso de un calorímetro en un entorno de temperatura constante con un posible cambio de ésta en el sistema. La resistencia térmica R_{th} entre el sistema y el entorno es de una magnitud definida, mientras que es infinitesimalmente pequeña en calorímetros isotérmicos e infinitamente grandes en los adiabáticos. Debido a que la resistencia térmica R_{th} entre el sistema de medición y los alrededores está perfectamente definida, debe haber un intercambio de calor que dependerá de una forma definida sobre T_M y T_F únicamente.

Debido a que T_F se mantiene constante en un sistema isoperibólico, el flujo de calor está en función de T_M únicamente. La relación en general es lineal en este sentido para las pequeñas diferencias de temperatura y se puede determinar por calibración. Cabe mencionar que la temperatura del sistema (T_M) cambia por un intercambio de calor con los alrededores hasta que se establece un equilibrio; este proceso requiere de un cierto intervalo de tiempo. La constante generación de calor en el sistema produce una temperatura constante T_M después de un cierto tiempo de funcionamiento. Si se detiene la generación de calor, T_M finalmente se hace igual a T_F .

El flujo de calor entre el sistema de medición y el entorno depende de la diferencia de temperatura ($T_F - T_M$) y la resistencia térmica R_{th} . Si un termostato envuelve al sistema perfectamente, el calor de reacción se transfiere por completo a los alrededores (no hay pérdidas de calor). Lo más importante es que estas pérdidas de calor son repetibles, dependiendo de la diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores; en este caso, se puede determinar exactamente por una calibración. Por supuesto, una gran pérdida de calor reduce la sensibilidad del calorímetro en una medida considerable.

3.3.1 Calorímetro isoperibólico de bomba semi-micro.

Con frecuencia en síntesis orgánica se obtienen pequeñas cantidades de sustancias, con las cuales, utilizar técnicas calorimétricas convencionales como calorimetría de macro combustión es prácticamente imposible llevar a cabo el estudio termoquímico de tales compuestos. Debido a ello, se han desarrollado técnicas de micro combustión. Un ejemplo de ello es el calorímetro isoperibólico de bomba semi-micro, que fue construido, calibrado y probado en el laboratorio de termoquímica de la facultad de Ciencias Químicas de la BUAP [18]. En la figura 17 se muestra la bomba semi-micro marca Parr Instrument Co modelo 1017 que es utilizada en este trabajo.

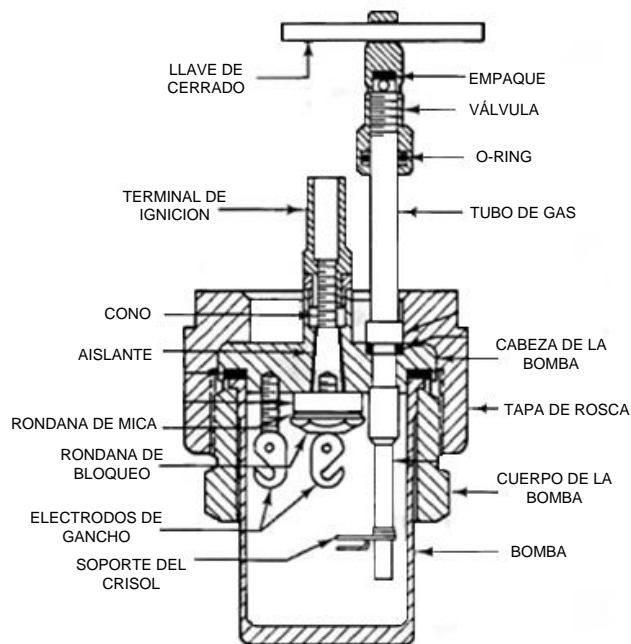


Figura 17. Bomba de micro combustión.

La bomba tiene un volumen interno de 22 cm^3 y puede ser utilizada para determinar energías de combustión de líquidos y sólidos. Esta es colocada en el interior de la cubeta calorimétrica y esta a su vez en la chaqueta, ambos recipientes son hechos de latón y se encuentran recubiertos con cromo. Los volúmenes internos de la cubeta y de la chaqueta son 0.316 dm^3 y 0.984 dm^3 respectivamente.

La bomba se encuentra soportada sobre un tripie de latón cromado para evitar el contacto directo entre la bomba y la cubeta calorimétrica; con el mismo objetivo, la chaqueta se encuentra colocada sobre tres soportes de Nylamid que evitan el contacto directo entre la cubeta y la chaqueta calorimétrica.

La chaqueta tiene en su parte superior un borde semicircular de 1.1 cm, en el cual se encuentran cinco perforaciones para colocar la tapa de la chaqueta. La tapa de la chaqueta son dos láminas de latón cromado que se acoplan perfectamente a los bordes de la chaqueta y se encuentran separadas entre ellas con tres tubos de latón cromado de 1.5 cm de diámetro y a una distancia de 2 cm. Estos tubos son vías de entrada para los cables del sistema de ignición y calentamiento, el agitador y el termistor.

La tapa de la chaqueta se ajusta al borde de la misma con cinco tornillos de acero inoxidable, y para evitar la entrada de agua, entre ellas se coloca un o-ring de neopreno.

El sistema de calentamiento consta de un alambre de nicromel soportado sobre un tubo de cerámica y cubierto con una película de silicón. La entrada en la tapa que corresponde al agitador se

encuentra acoplada a una polea de 4 cm de diámetro la cual hace girar al eje del agitador; la polea es impulsada a través de un motor eléctrico de 1/70 hp, con ayuda de una banda de neopreno.

Una vez ensamblado el sistema calorimétrico (figura 18) se sumerge en un recirculador Lauda RC 20 CS para cubrir totalmente el sistema con agua a una temperatura constante.

El registro de la temperatura durante los experimentos de combustión se lleva a cabo con un termistor modelo Hart Scientific 5610, acoplado a un multímetro digital Agilent HP 34420A que realiza las mediciones de resistencia. Los valores de resistencias eléctricas registrados son transformados a valores de temperatura. El multímetro se encuentra acoplado a una computadora personal para el registro y análisis de los datos.

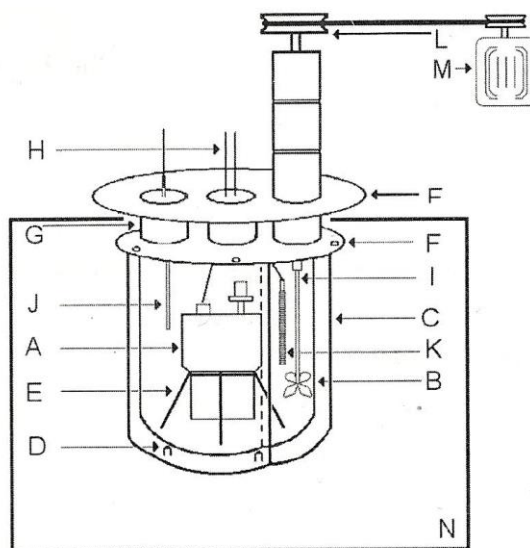


Figura 18. Esquema del calorímetro isoperibólico de bomba semi-micro.

3.3.2 Calibración del calorímetro de combustión

Para poder garantizar que los resultados que se obtienen poseen una exactitud y precisión adecuada es necesario llevar a cabo una calibración antes de iniciar con los experimentos de combustión de los compuestos de estudio, para esto se utiliza algún estándar de energía de combustión perfectamente conocida, que sirve como base para estandarizar y eliminar errores sistemáticos.

En el caso de la calorimetría de combustión, la calibración consiste en determinar un valor conocido como equivalente energético ϵ (calor) cuya definición se refiere a la cantidad de calor requerida para incrementar la temperatura del sistema en una cantidad diferencial, sea cualquiera de los factores internos adicionales a la combustión que lo determinen (agitación, fuga térmica), dicho incremento en la temperatura es proporcional al calor transferido:

$$\epsilon = \frac{Q}{\Delta T_c} \quad (19)$$

Donde ϵ es la constante de calibración, Q es la cantidad de energía y ΔT_c es el aumento de temperatura corregida.

El equivalente de energía del calorímetro de combustión puede ser determinada por dos métodos distintos:

1. Mediante la determinación del aumento de temperatura del sistema el cual es causado por la adición de una cantidad de energía eléctrica conocida.
2. Mediante la determinación del aumento de la temperatura producido por la combustión de una cantidad conocida de un estándar calorimétrico.

El material estándar o de referencia utilizado en la calibración del sistema debe de cumplir con ciertas características:

- Ser una sustancia de alta pureza.
- Ser estable termodinámicamente.
- No higroscópico.
- No volátil.
- Fácil disponibilidad.
- Su combustión debe de ser completa y su valor de energía de combustión debe ser reproducible y perfectamente conocido.

La sustancia que generalmente se utiliza como material estándar en la calibración es el ácido benzoico estándar (SRM 39j), cuyo valor de energía de combustión específica es $\Delta_c u = -(26434 \pm 3) \text{ J/g}$ cuando la muestra se quema en las siguientes condiciones:

- La reacción de combustión se hace referencia a 25 °C
- La muestra se quema en una bomba de volumen constante en oxígeno puro a una presión inicial de 30 atm a 25 °C
- Los gramos de muestra quemada es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en dm^3 .
- Los gramos de agua colocada en la bomba antes de la combustión es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en dm^3 .

Por lo que el equivalente calorimétrico, $\varepsilon(\text{calor})$, puede calcularse a partir de la siguiente expresión.

$$\varepsilon(\text{calor}) = \left(\frac{m_{\text{ab}} \Delta_c u_{\text{ab}} + m_{\text{alg}} \Delta_c u_{\text{alg}} - \Delta U_{\text{ign}}}{\Delta T_c} \right) - \varepsilon_f(\text{cont.}) \quad (20)$$

Donde m_{ab} y m_{alg} son las masas de ácido benzoico y del algodón respectivamente, $\Delta_c u_{\text{ab}}$ y $\Delta_c u_{\text{alg}}$ son las energías de combustión específicas del ácido benzoico y del algodón respectivamente, y ΔT_c es el incremento de temperatura corregido,

Debido a que en este trabajo fue utilizado un calorímetro de semi-micro combustión, y éste presenta desviaciones significativas de las condiciones certificadas, fue necesario usar la energía de combustión estándar del ácido benzoico $\Delta_c U^\circ = (26414 \pm 3) \text{ J g}^{-1}$ y las respectivas correcciones de Washburn, para obtener el equivalente energético $\varepsilon(\text{calor})$ del sistema. Para esto fue necesario hacer uso de la ecuación (23)

$$\varepsilon(\text{calor}) = \left(\frac{m_{\text{ab}} \Delta_c u_{\text{ab}} + m_{\text{alg}} \Delta_c u_{\text{alg}} - \Delta U_{\text{ign}} - \Delta U_{\Sigma(c)}}{\Delta T_c} \right) - \varepsilon_f(\text{cont.}) \quad (23)$$

Donde $\Delta U_{\Sigma}(c)$ es la suma de correcciones al estado estándar o también conocidas como correcciones de Washburn.

3.3.3 Cálculo del incremento de temperatura.

La reacción de combustión es una reacción exotérmica, la energía liberada en la reacción ocasiona que exista un incremento de la temperatura del agua que rodea a la bomba calorimétrica. La variación de la temperatura es registrada de manera automática con ayuda de un termistor, el cual se encuentra en contacto directo con el interior del calorímetro, el termistor se encuentra conectado a un multímetro el cual está acoplado a una computadora. Al graficar los valores de temperatura con respecto del tiempo se obtiene un gráfico como el que se muestra en la figura 19.

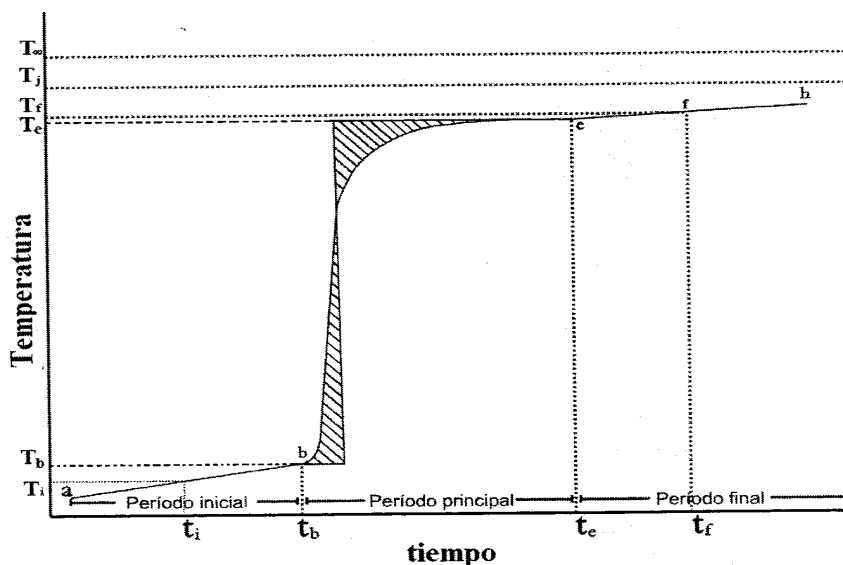


Figura 19. Termograma característico de una reacción de combustión.

En donde:

T_i y t_i son temperatura y tiempo inicial del experimento.

T_b y t_b son temperatura y tiempo de inicio de la reacción de combustión.

T_e y t_e son temperatura y tiempo final de la reacción.

T_f y t_f son temperatura y tiempo final del experimento.

T_j es la temperatura de la chaqueta.

T_{∞} es la temperatura de convergencia.

El termograma que se obtiene puede dividirse en 3 periodos: un periodo inicial, un periodo principal y un periodo final.

- Periodo inicial: Segmento **a-b**, en el cual el incremento de la temperatura del calorímetro se debe a la transferencia de calor entre el calorímetro y los alrededores (fuga térmica), a la agitación y al autocalentamiento del termistor.
- Periodo principal: Segmento **b-e**, en donde el incremento de temperatura se debe principalmente a la reacción de combustión que se lleva a cabo en la bomba calorimétrica y a la descarga eléctrica que se adiciona para poder iniciar la reacción; en este periodo también se encuentran presente los factores mencionados en el periodo inicial.

- Periodo final: Segmento **e-h**, en donde el incremento de temperatura se debe a los mismos factores que en el periodo inicial.

Las líneas horizontales de la parte superior de la curva representan temperaturas características del sistema calorimétrico. La temperatura de la chaqueta es T_j y la temperatura de convergencia T_∞ ; El cuál es la temperatura que alcanzará el sistema en un tiempo infinito a una velocidad de agitación constante.

Como se mencionó, en el periodo principal el incremento de temperatura es debido principalmente a la reacción de combustión, sin embargo, la fuga térmica, el autocalentamiento del termistor y la agitación también afectan a este periodo ocasionando que el incremento de temperatura también se deba en cierta proporción a estos factores. Debido a ello es necesario realizar una corrección de temperatura para encontrar el incremento de temperatura que corresponda exclusivamente a la reacción de combustión. Este incremento de temperatura está dado por:

$$\Delta T_c = T_e - T_b + \Delta T_{\text{corr}} \quad (24)$$

En donde T_b y T_e son las temperaturas inicial y final del periodo principal del termograma y ΔT_{corr} es la corrección de temperatura.

Se han propuesto varios métodos para hacer las correcciones al cambio de temperatura en una curva de combustión, como son métodos numéricos y métodos de extrapolación. El método que se utiliza para los experimentos calorimétricos que se realizan en el laboratorio de Termoquímica es el método de Regnault – Pfaundler el cual se muestra en anexo 1[19]

El cálculo exacto del incremento de temperatura corregido en un calorímetro isoperibólico es uno de los factores clave para la precisión en la calorimetría. Un calorímetro está diseñado para tener una resistencia térmica grande y constante a los alrededores y un gradiente térmico insignificante dentro del recipiente calorimétrico. El recipiente calorimétrico y su entorno, a temperatura constante, podrían ser considerados como un sistema donde el modelo de intercambio de calor físico se simplifica para permitir un cálculo más preciso de la elevación de temperatura corregida.

3.4 Determinación de la energía de combustión estándar

La energía de combustión estándar de un compuesto se define como la energía necesaria para oxidar completamente una unidad de masa del compuesto con la cantidad estequiométrica de oxígeno en condiciones estándar y a una temperatura determinada (normalmente a 298.15 K) tanto para reactivos como para productos. El estado estándar de una sustancia pura se define como el estado correspondiente a una presión de $p = 0.1$ MPa y a una temperatura T , donde T es la temperatura de interés y además, si es gas, éste se comporta como un gas ideal.

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, cuando la combustión de una sustancia toma lugar en una bomba calorimétrica, la energía involucrada difiere significativamente de la energía para la reacción de combustión bajo condiciones estándar [20]. Esto se debe a que la combustión se lleva a cabo a alta presión (3.04 MPa), en condiciones no isotérmicas y además existen materiales dentro

de la bomba susceptibles de sufrir combustión. Este hecho fue enfatizado por Washburn en 1933 en un artículo titulado “*Standard States for Bomb Calorimetry*” [21], donde detalló las correcciones que deben ser aplicadas a los datos de la bomba calorimétrica con el fin de obtener valores de los cambios de la energía interna en forma estándar. Estas se establecieron originalmente para compuestos con la fórmula $C_aH_bO_c$. Con el paso del tiempo se fueron realizando mejoras y extensiones a los tratamientos para la determinación de la energía estándar de combustión de compuestos que contenían otros elementos además de carbono, hidrógeno y oxígeno; para compuestos con nitrógeno las correcciones fueron hechas por Prosen [22] y para compuestos con nitrógeno y/o azufre por Hubbard, Scott y Waddington en 1954 [23].

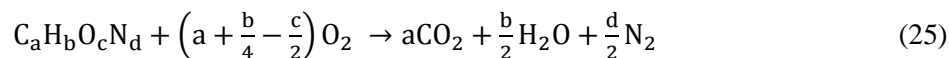
Las correcciones de Washburn que incluyen las contribuciones de Prosen, Hubbard, Soctt y Wadidington consisten de una serie de 100 pasos que involucran los siguientes aspectos:

Establecimiento de los estados termodinámicos inicial y final del proceso de combustión: La primera parte de las correcciones (del paso 1 al 67) consiste en especificar y cuantificar las masas y las propiedades físicas de los compuestos que participan en los experimentos de combustión (densidades, composición química, masa molar). También se toma en cuenta una cantidad de agua desionizada que se agrega al inicio del experimento, el volumen de la bomba y la presión de oxígeno dentro de ésta. Para el estado final se especifican las cantidades de ácidos formados, constantes de solubilidad de las especies gaseosas y la presión final de la mezcla gaseosa.

Factores energéticos y datos calorimétricos: Del paso 68 al 80 se hace un registro de factores de energía y datos calorimétricos como son: el equivalente calorimétrico del calorímetro, las temperaturas inicial y final del experimento, el factor de corrección al incremento de la temperatura, las capacidades caloríficas de las sustancias, la variación de la energía en función de la presión y la energía de ignición.

Variaciones de energía interna: La parte final de las correcciones (del paso 81 al 100) consiste en el cálculo de todas las variaciones de energía para la determinación de la energía de combustión en condiciones estándar. En esta etapa se determina la contribución energética de todos los procesos que tienen lugar en el interior de la bomba, tales como las energías de disolución, energías de combustión de materiales auxiliares, así como las variaciones de energía de los procesos trazados para llegar al proceso idealizado correspondiente a la energía de combustión.

La energía de combustión estándar para compuestos que contienen C, H, O, N, corresponde a la siguiente reacción idealizada:



Se determina en forma experimental la cantidad de energía liberada en el proceso de combustión a través de la medición en el aumento de la temperatura del agua en la que se encuentra sumergida la bomba. Se supone que todos los cambios y transferencias de energía sólo se verifican al interior del sistema, es decir, que el proceso debe de ser adiabático, entonces ΔU del sistema será cero. Es por esta razón que se debe de hacer una corrección por la no adiabaticidad del sistema.

Se calcula $\Delta_{IBP}U$ que es la energía del proceso de combustión en condiciones isotérmicas ($T=298.15\text{ K}$) con la siguiente ecuación:

$$\Delta_{IBP}U = \{\varepsilon(\text{calor}) + \varepsilon_f(\text{cont})\}(T_2 - T_1 + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}} \quad (26)$$

Donde el $\varepsilon(\text{calor})$ es el equivalente calorimétrico, $\varepsilon_f(\text{cont})$ es el equivalente energético del contenido de la bomba al final del proceso de combustión, T_1 y T_2 son las temperaturas inicial y final del experimento de combustión respectivamente, ΔT_{corr} son las correcciones al incremento de la temperatura por la no adiabaticidad del sistema y representan el aumento de la temperatura debido a la agitación, al autocalentamiento del termistor y a la fuga térmica, finalmente ΔU_{ign} es la energía de ignición requerida para iniciar la combustión del compuesto.

Como la energía de combustión involucrada en el proceso es una función de estado, es decir, que no depende de la trayectoria que éste siga, se sugiere el esquema mostrado en la figura 20 para realizar el cálculo en condiciones estándar.

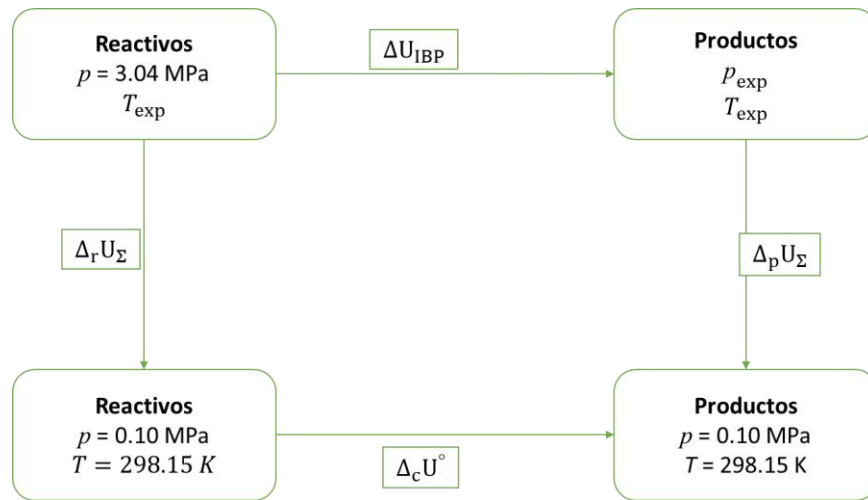


Figura 20. Diagrama de las correcciones de Washburn.

Se muestra la conversión de las condiciones experimentales a las condiciones estándar, donde $\Delta_r U_\Sigma$ y $\Delta_p U_\Sigma$ son las correcciones en el estado inicial y final respectivamente. Mientras que ΔU_{IBP} es el cambio de energía en el proceso isotérmico de la bomba.

Este proceso permite transformar las condiciones experimentales de los reactivos y productos a las condiciones estándar, a través de las correcciones energéticas respectivas ($\Delta_r U_\Sigma$ y $\Delta_p U_\Sigma$). Se observa que el estado estándar puede alcanzarse adicionando los términos de corrección correspondientes expresados en la ecuación 27. De esta manera el resultado final del proceso anterior es la energía asociada a la reacción de combustión en condiciones estándar.

$$\Delta_c U^\circ = \Delta_{IBP}U + \Delta_r U_\Sigma + \Delta_p U_\Sigma \quad (27)$$

3.5 Determinación de las entalpías de formación a partir de las energías de combustión.

La entalpía normal de formación de una sustancia pura a la temperatura T , $\Delta_f H_m^\circ(T)$ es la energía necesaria para formar un mol de la sustancia a partir de los elementos que lo constituyen en su estado más estable, en condiciones estándar.

Las reacciones de formación para la mayoría de los compuestos es una reacción ideal que no es posible determinar experimentalmente. Sin embargo, debido a que la energía es una función de estado, se puede calcular la energía de formación a partir de la combinación de valores de energía de combustión, haciendo uso de la ley de Hess y las reacciones de combustión idealizadas. Mediante la ecuación 28 se puede calcular la entalpía de formación de los compuestos estudiados en este trabajo.

$$\Delta_c H^\circ = \sum_{i=1}^n v_i \Delta_f H_m^\circ(\text{productos}) - \sum_{j=1}^n v_j \Delta_f H_m^\circ(\text{reactivos}) \quad (28)$$

Donde v_i y v_j son los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos respectivamente.

3.6 Termoquímica de cambio de fase

En termoquímica, usualmente se trata con moléculas en fase gaseosa a fin de estudiar la estabilidad intrínseca de ellas, 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 29).

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(T) = \Delta_{\text{fus}} H_m^\circ(T) + \Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(T) \quad (29)$$

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.

4. Desarrollo experimental

4.1 Calorimetría diferencial de barrido

4.1.1 Calibración de DSC

Para llevar a cabo los estudios por calorimetría diferencial de barrido se utilizó un DSC Q2000 de TA Instrument. Este equipo tiene una sensibilidad de $0.2 \mu\text{W}$ y con un control de temperatura de $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo una atmosfera de nitrógeno y usando celdas de aluminio.

Es necesario que el equipo se encuentre calibrado en entalpía (constante de celda) y en temperatura, para esto es necesario hacer uso de alguno de los estándares recomendados, tomando en cuenta que la diferencia de la temperatura de fusión de un estándar y del compuesto no debe de ser mayor a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. La calibración de entalpía o constante de celda se basa en un experimento en donde un estándar es calentado hasta llegar a la fusión. La entalpía de fusión obtenida se compara con el valor teórico y la relación entre estos dos valores es la constante de celda. Para la calibración de temperatura es básicamente el mismo principio, la temperatura de fusión obtenida del estándar se compara con la temperatura de fusión reportada en la literatura y la diferencia se calcula para la calibración de temperatura.

El procedimiento para calibrar es el siguiente:

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 que contiene de 3 a 5 mg de indio metálico. A continuación se cierra la tapa del horno donde se encuentran los portaceldas. Usando el software del equipo, se programa un equilibrio a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, después una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1}$ hasta $180 \text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de nitrógeno de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Al finalizar el experimento se analiza el termograma de fusión y se calculan los valores de temperatura y entalpía de fusión del indio. Estos valores deben de estar lo menos desviados de los recomendados en la literatura. Los valores obtenidos se deben cargar y guardar en el software como datos de calibración. Una vez que se han cargado los datos de temperatura y entalpía de fusión adecuados se dice que el equipo ha quedado calibrado en temperatura y entalpía.

4.1.2 Determinación de la pureza, temperatura y entalpía de fusión.

La energía de combustión es una propiedad extensiva, por lo tanto es fundamental que los compuestos de estudio presenten un alto grado de pureza, mayor al 99 %, ya que si el compuesto presenta impurezas, provocará un aumento en el porcentaje de error. Los compuestos estudiados fueron suministrados por Sigma Aldrich, el fabricante indicaba purezas del 98 % para el compuesto 35DM4NI y 97 % para el compuesto 5A34DMI. Para corroborar esta información se utilizó un DSC Q2000 de TA Instrument.

El procedimiento que se siguió fue el siguiente:

En una balanza Mettler Toledo UMX2 con una precisión de $\pm 0.1 \mu\text{g}$ y usando una celda de aluminio se pesan de 3 a 5 mg del compuesto a analizar, y con ayuda de una prensa se cierran herméticamente. Esta celda se coloca en el portaceldas de muestra, y en el portaceldas de referencia se coloca una celda vacía y cerrada herméticamente. Se cierra el horno calorimétrico y se programan los calentamientos. Se recomienda que los calentamientos programados abarquen a la temperatura de fusión en un intervalo de calentamiento de 10 K por debajo y 5 K por encima de la temperatura de fusión. Se utilizó una atmosfera dinámica de nitrógeno de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. En la tabla 3 se muestran los métodos de calentamiento usados para el análisis de cada uno de los compuestos.

Tabla 3. Métodos de calentamiento empleados para el análisis de los compuestos por DSC.

Compuesto	Temperatura inicial	Velocidad de calentamiento	Temperatura final
5A34DMI	378.15 K	1 K min ⁻¹	398.15 K
35DM4NI	323.15 K	1 K min ⁻¹	340.15 K

Al finalizar los experimentos se obtiene un termograma con un pico de fusión el cual es analizado con el software TA Universal Analysis para obtener la pureza, temperatura y entalpía de fusión de cada uno de los compuestos.

4.1.3 Determinación de la capacidad calorífica.

Las capacidades caloríficas de ambos compuestos fueron determinadas con un DSC Q2000 de TA Instrument, y aplicando el método absoluto de los dos pasos. La metodología fue la siguiente:

Antes de llevar a cabo los experimentos es necesario determinar la constante de calibración $K_{\Phi}(T)$. Primero se obtiene una línea base óptima. Para mejorar la línea base se requieren dos experimentos. El primer experimento se lleva a cabo con el horno vacío y en el segundo experimento se colocan dos muestras de zafiro sintético sobre el portaceldas de muestra y de referencia y se programan ciclos de calentamiento considerando lo siguiente:

- 1 Temperatura inicial y final: se eligen tomando en cuenta el intervalo de trabajo en los siguientes experimentos, considerando que las temperaturas deben de estar suficientemente por debajo y por encima de las transiciones y así establecer una línea base estable.
- 2 Velocidad de calentamiento: El intervalo convencional es de 0.01 a 100 °C/min. Para esto se debe tomar en cuenta que a velocidades de calentamiento lentas generalmente el equipo tiene una mejor resolución.
- 3 Número de ciclos: Se seleccionan de 3 a 5 ciclos de calentamiento, por lo general proporciona un buen indicativo de la estabilidad del equipo.

Teniendo una línea base óptima, se coloca una celda con una cantidad de zafiro sintético y se programa un método de calentamiento de la siguiente manera.

1. Zero heat Flow en **c**.
2. Intervalo de muestreo 1.0 s/ punto.
3. Equilibrar a **a**.
4. Isotherma durante 5 min.
5. Rampa **d** °C / min hasta **b**.

En donde:

- a.** Temperatura inicial.
- b.** Temperatura final.
- c.** Promedio de las temperaturas **a** y **b**.
- d.** Velocidad de calentamiento.

Se analiza el termograma obtenido y se determina la capacidad calorífica a $T=298.15$ K. El valor obtenido se relaciona con el valor de capacidad calorífica recomendado y por medio de la ecuación (30) se obtiene la constante de calibración:

$$K_{\phi} = \frac{C_p(\text{recomendado}, T)}{C_p(\text{medido}, T)} \quad (30)$$

La constante de calibración se introduce y guarda en el software del equipo. Una vez cargado el valor de la constante de calibración, se colocan en la celda usada en la calibración de 10 a 15 mg de compuesto y se coloca en el portaceldas de muestra, en seguida se aplica el siguiente método de calentamiento. Se hace un equilibrio en -10 °C seguida de una isoterma por 5 min y se programa un calentamiento de 10 °C/min hasta 60 °C. Al finalizar se analizan los termogramas obtenidos con el software TA Universal Analysis y se obtienen la capacidad calorífica en el intervalo de temperatura deseado.

4.2 Calorimetría de combustión.

4.2.1 Calibración del calorímetro.

Antes de realizar los experimentos de combustión de los compuestos de estudio fue necesario llevar a cabo la calibración del calorímetro. El equivalente calorimétrico del equipo se determinó por medio de experimentos de combustión de ácido benzoico, el cual es certificado por el National Institute of Standards and Technology (NIST) cuyo valor de energía de combustión en condiciones certificadas es $\Delta_{cu} = -(26\,434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Debido a que el calorímetro empleado en este trabajo difiere de las condiciones certificadas, fue necesario usar la energía de combustión estándar del ácido benzoico de $\Delta_{cu}^{\circ} = -(26\,414 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [14]. La calibración del calorímetro y los experimentos de combustión de los compuestos de estudio, se llevaron a cabo bajo el mismo procedimiento.

4.2.2 Experimentos de combustión.

Una vez calibrado el calorímetro, se puede iniciar con los experimentos de combustión. Antes de llevar a cabo los experimentos, se realizaron pruebas para confirmar que los compuestos de estudio quemaban bajo las mismas condiciones de calibración y que no dejaran algún residuo. Para el compuesto 5A34DMI se observó que la combustión era completa. Para el compuesto 35DM4NI la combustión también fue completa, pero durante la pesada se observó que el compuesto presentaba una pérdida de masa considerable, por lo que fue necesario hacer uso de un auxiliar; se optó por usar aceite de parafina, el cual funciona como una barrera evitando que el compuesto perdiera masa.

Los experimentos de combustión se llevaron a cabo bajo el siguiente procedimiento:

Antes de llevar a cabo los experimentos es necesario que los materiales que intervienen se encuentren completamente limpios y secos, además para evitar la contaminación, todo el material y los reactivos se manejan con pinzas.

El crisol de la bomba y un alambre de platino de aproximadamente 2.5 cm se exponen a fuego directo con ayuda de un mechero de Fisher alrededor de 2 min, con el fin de eliminar cualquier residuo orgánico de los experimentos anteriores. Se pesan alrededor de 40 mg de muestra y con ayuda de una prensa Parr se forma una pastilla para una mejor manipulación. Se pesa cada uno de los materiales que participan en el experimento: alambre de platino, hilo de algodón, el crisol y los reactivos con ayuda de una balanza Mettler Toledo UMX2 con una precisión de ± 0.1 μg . A estos valores se les aplica una corrección de masas debido al efecto del empuje del aire.

Enseguida se coloca entre los electrodos del cabezal el alambre de platino al cual se le ató en el centro el hilo de algodón. El crisol se coloca en el arillo metálico, posteriormente se le coloca la pastilla teniendo cuidado de que el hilo de algodón quede entre el crisol y la pastilla. Con una pipeta se coloca en el interior de la bomba 0.1 ml de agua desionizada; se coloca el cabezal en la bomba y se cierra perfectamente. A través de la válvula de la bomba se le introduce oxígeno de alta pureza (0.9999 fracción en masa) hasta alcanzar una presión de 10 atm y se libera el aire contenido en la bomba, esto se realiza al menos en 10 ocasiones, con el fin de desplazar completamente el aire atmosférico que se encuentra en el interior de la bomba. Una vez terminada la purga de la bomba se procede a llenarla con oxígeno de alta pureza hasta alcanzar una presión de 30 atm.

Posteriormente se coloca la bomba en el interior de la cubeta calorimétrica y se agregan 250 g de agua destilada en la cubeta, pesados con una balanza Sartorius BP1200 S con una precisión de ± 0.1 g. La cubeta se coloca en la chaqueta calorimétrica y se conectan los cables de ignición y de calentamiento. Se cierra herméticamente todo el sistema y se introduce a un recirculador, el cual se encuentra a una temperatura constante de 300.15 ± 0.001 K. Se coloca el termistor y se inicia el sistema de agitación para mantener el sistema a una misma temperatura. Se deja estabilizar el sistema por al menos 30 minutos para lograr una velocidad de calentamiento constante. Transcurrido el tiempo de estabilización se comienzan a registrar los datos de temperatura, al alcanzar una temperatura de 298.15 K se provee la energía de ignición para dar inicio a la reacción de combustión.

Terminada la reacción de combustión, se hace un lavado del interior de la bomba y del cabezal, y se recolecta la solución acuosa en un matraz y ésta se afora a 50 cm³. La acidez de la

solución obtenida se determina volumétricamente por titulación con una solución estándar de hidróxido de sodio.

Se analiza el termograma obtenido, se calcula el incremento de temperatura corregido usando el método de Regnault-Pfaundler y se aplican las correcciones de Washburn a los datos experimentales para obtener la energía de combustión en estado estándar.

4.2.3 Propiedades de las sustancias que intervienen en la combustión

Durante el experimento de combustión se observa un incremento de temperatura, el cual se atribuye principalmente a la energía de combustión del compuesto, sin embargo se debe tener en cuenta también a los demás materiales que intervienen en la reacción, tal es el caso del hilo de algodón y de algún material auxiliar. Por esta razón es necesario conocer la contribución energética de cada uno de los materiales, para poder calcular la variación total de energía que corresponde sólo al compuesto estudiado. También es necesario conocer algunas propiedades para realizar este cálculo, dentro de las cuales podemos nombrar la capacidad calorífica, la densidad, la variación de la energía interna con respecto a la presión a temperatura constante entre otras. En la tabla 4 se muestran algunas de las propiedades físicas de los compuestos que intervienen en la combustión.

Tabla 4. Propiedades físicas de los compuestos que participan en los experimentos de combustión.

Compuesto	Formula	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$ ^a	$\frac{\rho}{\text{g cm}^{-3}}$	$\frac{C_p}{\text{J g K}^{-1}}$	$\frac{-\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T}{\text{J g}^{-1} \text{MPa}^{-1}}$
5A34DMI	C ₅ H ₈ ON ₂	112.1298	1.18 ^[24]	1.171 ^b	0.200 ^[28]
35DM4NI	C ₅ H ₆ O ₃ N ₂	142.1127	1.31 ^b	1.106 ^b	0.200 ^[28]
Acido Benzoico	C ₇ H ₆ O ₂	122.1213	1.32 ^[25]	1.209 ^[25]	0.115 ^[25]
Algodón	CH _{1.742} O _{0.901}	28.182	1.5 ^[25]	1.674 ^[25]	0.289 ^[25]
Aceite de Parafina	CH ₂	14.027	0.857 ^[26]	2.217 ^[27]	0.257 ^[27]

^a Masas molares basadas en la IUPAC [29]

^b Determinado experimentalmente en este trabajo

4.2.4 Determinación de la densidad

Una propiedad física característica de los compuestos es la densidad, ésta expresa la relación masa/volumen de una sustancia, es decir, se refiere a la cantidad de masa contenida en un determinado volumen. Usando la definición anterior, se determinó experimentalmente la densidad de los compuestos, siguiendo el procedimiento:

En un mortero limpio y seco se hace la molienda del compuesto de interés para dar uniformidad a las partículas del sólido. En seguida se pesa una cantidad del compuesto en una balanza Sartorius ME 215S con una precisión de ± 0.01 mg. Con ayuda de un empastillador y una prensa se forma una pastilla, y se determina la masa de la pastilla. La geometría de la pastilla permite calcular con mayor facilidad el volumen haciendo uso de la ecuación 31 el cual corresponde al volumen de un cilindro. Con ayuda de un vernier digital KNOVA con una precisión de 0.02 mm se miden las longitudes de la pastilla. Una vez determinado el volumen de la pastilla, mediante la ecuación 32 podemos determinar la densidad del compuesto.

$$V_{\text{pastilla}} = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (31)$$

$$\rho = \frac{m_{\text{pastilla}}}{V_{\text{pastilla}}} \quad (32)$$

4.3 Análisis termogravimétrico

4.3.1 Calibración del equipo TGA Q500

El equipo TGA Q500 fue calibrado en temperatura y en masa usando la siguiente metodología:

Calibración en masa: La calibración en masa se realiza en un intervalo de 100 mg hasta 1 g usando dos pesas de calibración, El equipo se programa en modo calibración, se coloca la celda vacía y se tara la balanza, el equipo almacena esta información automáticamente. Una vez que se ha tarado la balanza se coloca en la celda la pesa de 100 mg y se carga en la balanza y se cierra el horno. Se ingresa la masa exacta de la pesa en el software y el sistema comenzará a medir la masa combinada de la pesa y la celda. Este procedimiento se repite para la calibración en 1 g. Una vez completada la metodología, el equipo se encuentra calibrado en masa.

Calibración en temperatura: Se restablecen todos los datos de calibración de temperatura antes de realizar una nueva calibración, se elige el estándar que abarque el intervalo experimental, puede que sea necesario usar múltiples estándares, teniendo cuidado de que la temperatura de Curie difiera por lo menos 10 °C entre los estándares. Se coloca el estándar en la celda que fue tarada previamente. En seguida se programa el calentamiento tomando en cuenta un equilibrio a 100 °C por debajo de la temperatura de Curie y a la misma velocidad de calentamiento que se va a utilizar en los siguientes experimentos. Se coloca un imán debajo del horno hasta que se observe una ganancia de peso de aproximadamente 2 % (se debe de asegurar que el imán se encuentre en la misma posición durante todo el experimento) y se inicia el experimento. Una vez concluido el experimento, se determina la temperatura de Curie con ayuda del Software Thermal Analysis. Se introducen y guardan los valores de temperatura de Curie reportadas y las obtenidas en el experimento en el software. Una vez completada la metodología, el equipo se encuentra calibrado en temperatura.

Para la calibración de temperatura se utilizó una aleación de Alumel-Niquel, los valores de Temperatura de Curie son de 152.6 °C y 358.2 °C respectivamente.

4.3.2 Experimentos termogravimétricos de los compuestos estudiados.

Los experimentos de pérdida de masa de los compuestos 5A34DMI y 35DM4NI se llevaron a cabo bajo esta metodología:

La celda de platino se lava y se expone a fuego directo durante 3 min, la celda vacía se coloca en el portaceldas y se tara la balanza. Posteriormente se colocan aproximadamente 10 mg de compuesto y se distribuye uniformemente en toda la celda. Se programa el método de calentamiento para cada uno de los compuestos y se inicia el experimento. Todos los experimentos se llevan a cabo bajo un flujo de nitrógeno de 100 cm³ min⁻¹. Se realizan al menos 4 experimentos termogravimétricos para cada compuesto.

5. Resultados y Discusión

5.1 Calorimetría diferencial de barrido

5.1.1 Determinación de pureza, temperatura y entalpía de fusión

Se corroboró la pureza de los compuestos proporcionados por el proveedor, obteniendo purezas mayores a las que reportaban. Ambos compuestos presentaron purezas mayores al 99.7 %, por lo que no fue necesario la purificación de las mismas. Los termogramas de estos dos compuestos se muestran en la figura 21 y 22.

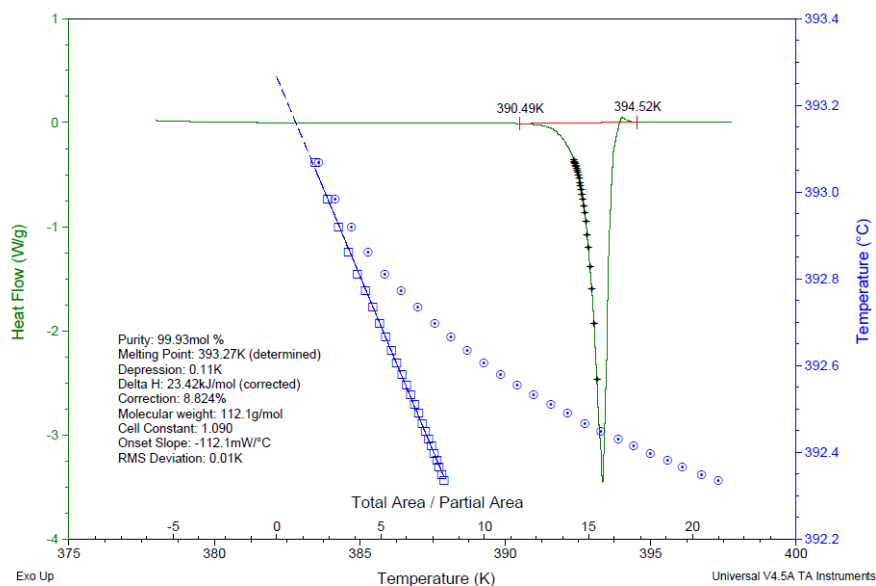


Figura 21. Termograma de fusión del 5A34DMI obtenido en el equipo DSC Q2000 TA Instrument.

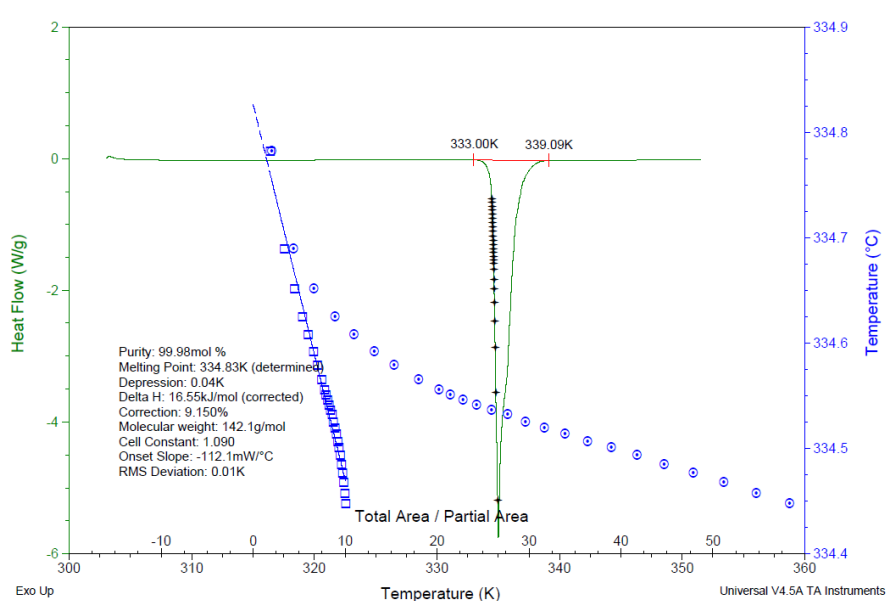


Figura 22. Termograma de fusión del 35DM4NI obtenido en el equipo DSC Q2000 TA Instrument.

Se realizaron 4 experimentos en el DSC para cada compuesto y los valores de pureza, temperatura y entalpía de fusión de ellos se presentan en la tabla 5 y 6 respectivamente, donde la incertidumbre corresponde a la desviación estándar de la media.

Tabla 5. Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del compuesto 5A34DMI.

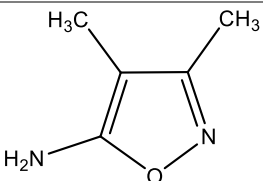
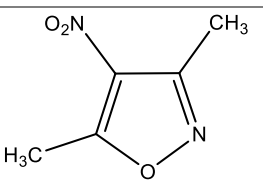
	x	T_{fus} K	$\Delta_{fus}H_m$ kJ · mol ⁻¹
	0.9993	393.27	23.42
	0.9997	393.23	23.08
	0.9997	393.19	23.06
	0.9997	393.24	22.53
	0.9996 ± 0.0001	393.23 ± 0.02	23.02 ± 0.18

Tabla 6. Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC del compuesto 35DM4NI.

	x	T_{fus} K	$\Delta_{fus}H_m$ kJ · mol ⁻¹
	0.9998	334.83	16.55
	0.9999	334.67	16.26
	0.9999	334.78	16.19
	0.9999	334.72	16.23
	0.9999 ± 0.0001	334.75 ± 0.03	16.31 ± 0.08

Los compuestos presentan un alto grado de pureza, lo cual nos permite continuar con los experimentos de combustión y de sublimación

El compuesto 5A34DMI presenta una mayor entalpía de fusión, revelando que las interacciones intermoleculares en el compuesto 5A34DMI son mayores que en el compuesto 35DM4NI. Esta diferencia se debe principalmente a la presencia de interacciones de puentes de hidrógeno, ya que en el compuesto 35DM4NI no se presenta este tipo de interacciones, ocasionando que la cantidad de calor necesaria para romper las interacciones intermoleculares sea menor.

5.1.2 Determinación de la capacidad calorífica.

El método aplicado para determinar la capacidad calorífica fue el método absoluto de los dos pasos. En las figuras 23 y 24 se muestran los termogramas característicos obtenidos de experimentos de capacidad calorífica.

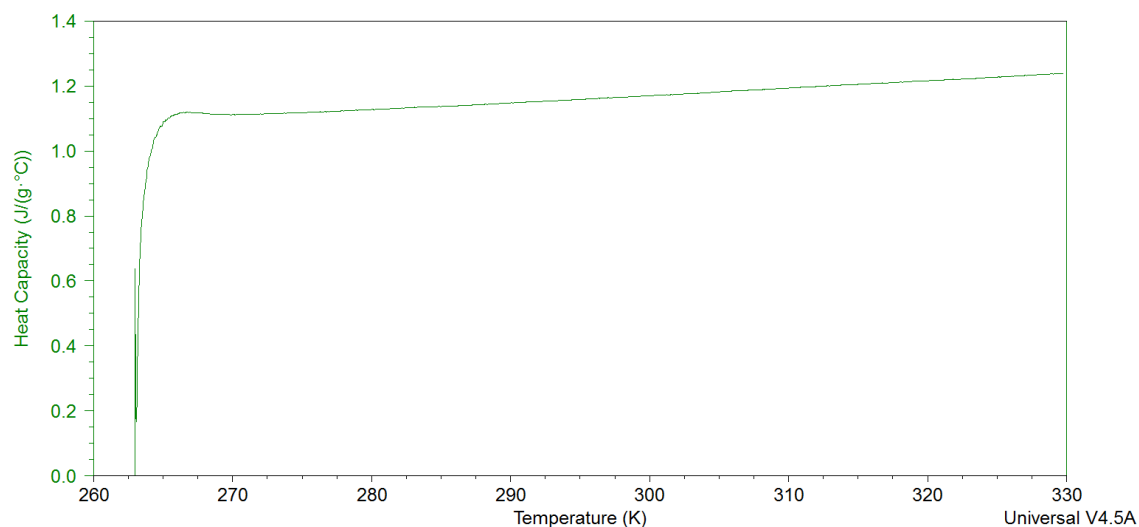


Figura 23. Termograma de capacidad calorífica de 5A34DMI.

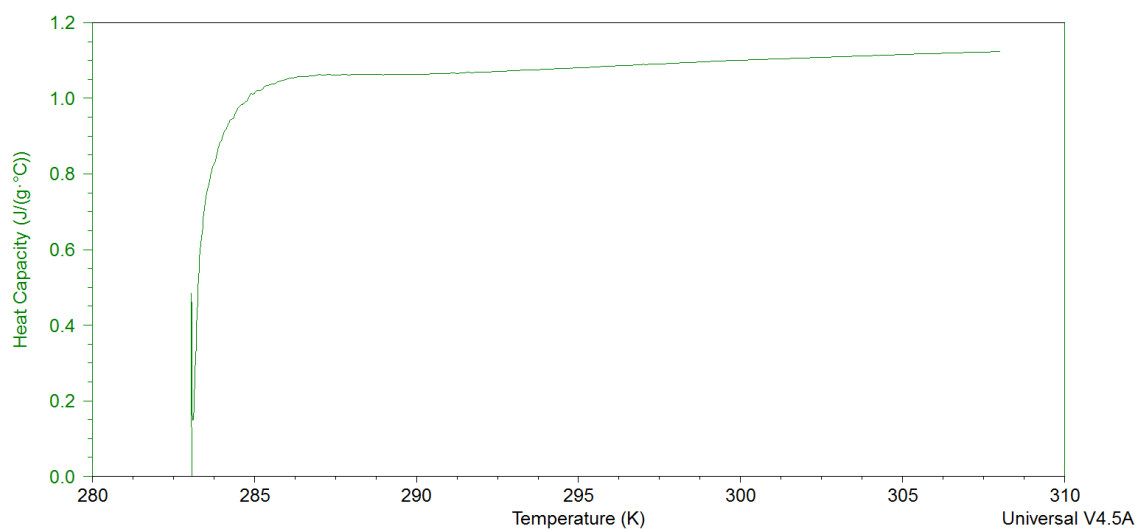


Figura 24. Termograma de capacidad calorífica de 35DM4NI.

Para cada compuesto se realizaron 3 experimentos de capacidad calorífica, y a partir de cada termograma se determinó el valor a 298.15 K. En la tabla 7 se muestran los resultados.

Tabla 7. Valores obtenidos de los experimentos de capacidad calorífica a $T= 298.15$ K.

C_p $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	
5A34DMI	35DM4NI
130.744	155.468
131.416	157.742
131.753	158.168
131.304 ± 0.297	157.162 ± 0.838

Como se mencionó anteriormente, las capacidades caloríficas son una medida de la cantidad de energía que se debe de añadir a una sustancia para producir un aumento dado de su temperatura. Cuantos más grados de libertad tenga una molécula (traslación, rotación y vibración), mayor será su capacidad calorífica, debido a que la energía se distribuye mejor. Analizando los valores obtenidos experimentalmente y recordando la definición de capacidad calorífica, se observa que al compuesto 35DM4NI es necesario suministrar una mayor cantidad de energía para elevar su temperatura en una cantidad diferencial con respecto al 5A34DMI.

5.2 Calorimetría de combustión

Antes de realizar los experimentos de combustión de los compuestos de estudio, fue necesario realizar la calibración del calorímetro, debido a que se efectuaron modificaciones al calorímetro y a la bomba. La calibración del calorímetro fue hecha con ácido benzoico (39j) certificado por el NIST. Se realizaron 9 experimentos obteniendo un ε (calor) = (1.2804 ± 0.0003) $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$, los resultados de los experimentos de combustión se presentan en la tabla 8. Una vez determinada el valor del equivalente energético, se realizaron los experimentos de combustión de ambos compuestos.

Los experimentos de combustión para el 5A34DMI no mostraron ningún problema, pero el 35DM4NI presentó algunos problemas, así que fue necesario usar aceite de parafina como material auxiliar. En las tablas 9 y 10 se presentan los resultados de los experimentos de combustión del 5A34DMI y 35DM4NI respectivamente. En las tablas se presentan: la masa del compuesto $m(\text{compuesto})$, la masa de algodón $m(\text{algodón})$, la masa de platino $m(\text{platino})$, la masa de la parafina $m(\text{parafina})$, 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 $\varepsilon^i(\text{cont})$ y del estado final $\varepsilon^f(\text{cont})$, la energía suministrada para la ignición $\Delta_{\text{ign}}U$, la energía del proceso isotérmico de la bomba $\Delta_{\text{IBP}}U$, 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).

Tabla 8. Resultados de los experimentos de calibración con ácido benzoico obtenidos en el calorímetro de combustión de bomba semi-micro a $T=298.15$ K y $p=0.1$ MPa

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
m (ácido benzoico)/g	0.04036	0.04052	0.04136	0.0413	0.03936	0.03997	0.03959	0.04006	0.04064
m (algodón)/g	0.00083	0.00069	0.00084	0.0008	0.00084	0.00090	0.00091	0.00075	0.00078
m (platino)/g	0.23405	0.23209	0.23178	0.2322	0.23143	0.23159	0.23087	0.23077	0.23084
T_i/K	297.6535	298.1552	298.1556	298.1539	298.1565	298.1592	298.1545	298.1552	298.1555
T_f/K	298.5433	299.038	299.0532	299.0549	299.0193	299.0453	299.0257	299.0295	299.0438
ΔT_{corr}/K	0.0436	0.0354	0.0300	0.0368	0.0367	0.0470	0.0406	0.0348	0.0379
ΔT_c/K	0.8462	0.8474	0.8676	0.8642	0.8261	0.8391	0.8306	0.8395	0.8504
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
$\Delta_{\text{ign}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$-\Delta_{\text{IBP}}U / \text{kJ}$	1.0801	1.0820	1.1067	1.1043	1.0539	1.0710	1.0612	1.0709	1.0867
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
$-m\Delta_{\text{cu}}^{\bullet}$ (algodón) /kJ	0.0141	0.0117	0.0142	0.0142	0.0142	0.0153	0.0154	0.0127	0.0132
$-m\Delta_{\text{cu}}^{\bullet}$ (ácido benzoico) /kJ	1.0661	1.0703	1.0925	1.0901	1.0397	1.0558	1.0457	1.0581	1.0735
ε (calor) / $\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	1.2802	1.2806	1.2792	1.2815	1.2796	1.2802	1.2814	1.2794	1.2816
$\langle \varepsilon(\text{calor}) / \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1} \rangle = 1.2804 \pm 0.0003$									

Tabla 9. Resultados de los experimentos de combustión del 5-amino-3,4-dimetilisoaxazol a $T=298.15$ K y $p=0.1$ MPa

	1	2	3	4	5	6	7
m (5A34DMI)/g	0.03987	0.04012	0.04026	0.04096	0.04012	0.04064	0.03992
m (algodón)/g	0.00077	0.00085	0.00075	0.00079	0.00077	0.00083	0.00068
m (platino)/g	0.23080	0.23134	0.23126	0.23117	0.23077	0.23102	0.23316
T_i /K	298.1551	298.1556	298.1563	298.1540	298.1537	298.1551	298.1549
T_f /K	299.0407	299.0446	299.0505	299.0591	299.0528	299.0703	299.0429
ΔT_{corr} /K	0.0335	0.0324	0.0352	0.0299	0.0422	0.0463	0.0370
ΔT_c /K	0.8521	0.8566	0.8590	0.8752	0.8569	0.8689	0.8510
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0012	0.0012	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011	0.0011
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0012	0.0012	0.0012	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012
$-\Delta_{\text{IBP}}U$ /kJ	1.0879	1.0936	1.0967	1.1175	1.0940	1.1094	1.0864
ΔU (HNO ₃)/ kJ	0.0100	0.0079	0.0085	0.0101	0.0094	0.0099	0.0088
$\Delta_{\text{ign}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
$-m\Delta_{cu}^{\circ}$ (algodón) /kJ	0.0130	0.0144	0.0127	0.0134	0.0130	0.0141	0.0115
$-\Delta_{cu}^{\circ}$ (5A34DMI) /kJ·g ⁻¹	26.6968	26.6874	26.6990	26.6943	26.6949	26.6929	26.6909
$\langle -\Delta_{cu}^{\circ} (298.15 \text{ K}) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 26.6937 \pm 0.0014$							

Tabla 10. Resultados de los experimentos de combustión de 3,5-dimetil-4-nitroisoxazol a $T= 298.15$ K y $p=0.1$ MPa.

	1	2	3	4	5	6	7
m (35DM4NI)/g	0.03442	0.03541	0.03560	0.03557	0.03511	0.03594	0.03504
m (parafina)/g	0.01301	0.01727	0.01282	0.01755	0.0074	0.00652	0.00673
m (algodón)/g	0.00092	0.00087	0.00113	0.0014	0.00137	0.00131	0.00095
m (platino)/g	0.23217	0.23422	0.23235	0.23113	0.23096	0.23199	0.23122
T_i/K	298.1544	298.1539	298.1584	298.1547	298.1539	298.1534	298.1535
T_f/K	299.3170	299.1927	299.3609	299.2135	299.3728	299.0090	299.0007
ΔT_{corr}/K	0.0294	0.0339	0.0302	0.0400	0.0260	0.0369	0.0276
ΔT_c/K	1.1332	1.0049	1.1723	1.0188	1.1929	0.8187	0.8196
ε^i(cont)/kJ·K⁻¹	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
ε^f(cont)/kJ·K⁻¹	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0012	0.0012
$-\Delta_{\text{BP}}U$ /kJ	1.4482	1.2838	1.4983	1.3016	1.5247	1.0450	1.0462
ΔU (HNO₃)/ kJ	0.0085	0.0084	0.0080	0.0091	0.0093	0.0084	0.0086
$\Delta_{\text{ign}}U$/kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U$/kJ	0.0008	0.0007	0.0008	0.0007	0.0008	0.0006	0.0006
$-m\Delta_c u^\circ$ (parafina) /kJ	0.6677	0.6016	0.7985	0.5928	0.8115	0.3422	0.3412
$-m\Delta_c u^\circ$ (algodón) /kJ	0.0122	0.0156	0.0147	0.0191	0.0237	0.0232	0.0222
$-\Delta_c u^\circ$ (35DM4NI) / kJ·g⁻¹	19.1088	19.1023	19.0991	19.0983	19.1004	19.1000	19.0930
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K}) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 19.1003 \pm 0.0005$							

Una vez obtenida la energía de combustión específica estándar, se calcula el valor de la energía de combustión molar estándar empleando la masa molecular de cada uno de los compuestos. A continuación, haciendo uso de la ecuación 33 se puede obtener la entalpía de combustión molar estándar.

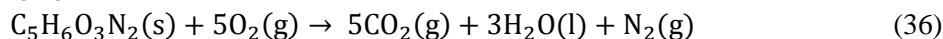
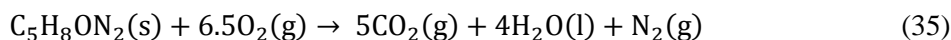
$$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta n RT \quad (33)$$

Donde R es la constante universal de los gases y corresponde al valor de $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T es la temperatura de referencia y toma un valor de 298.15 K y Δn es la variación de los coeficientes estequiométrica de las especies gaseosas en la reacción de combustión idealizada, y para calcularla se hace uso de la ecuación 34.

$$\Delta n = \sum_{i=1}^n \nu_i(\text{productos en fase gaseosa}) - \sum_{j=1}^n \nu_j(\text{reactivos en fase gaseosa}) \quad (34)$$

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

Las ecuaciones 35 y 36 muestran las reacciones de combustión idealizadas del 5A34DMI y del 35DM4NI respectivamente.



Una vez determinada la entalpía de combustión molar estándar podemos calcular la entalpía de formación molar estándar haciendo uso de la ley de Hess y de la reacción de combustión idealizada para cada uno de los compuestos.

5A34DMI:

$$\Delta_f H_m^\circ[\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_2(\text{s})] = 5\Delta_f H_m^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 4\Delta_f H_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H_m^\circ[\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_2(\text{s})] \quad (37)$$

35DM4NI:

$$\Delta_f H_m^\circ[\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2(\text{s})] = 5\Delta_f H_m^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 3\Delta_f H_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H_m^\circ[\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_2(\text{s})] \quad (38)$$

Los valores de las entalpías molares estándar 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 [30].

En la tabla 11 se presenta la energía de combustión molar estándar, la entalpía de combustión molar estándar y la entalpía de formación molar estándar en fase sólida de los compuestos estudiados.

Tabla 11. 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 $p= 0.1$ MPa.

Compuesto	$-\Delta_c U_m^\circ(298.15\text{ K})$	$-\Delta_c H_m^\circ(298.15\text{ K})$	$-\Delta_f H_m^\circ(298.15\text{ K})$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
5A34DMI	2993.2 ± 0.6	2994.4 ± 0.6	116.5 ± 0.9
35DM4NI	2714.4 ± 0.6	2711.9 ± 0.6	113.1 ± 0.9

Se observa que el compuesto 5A34DMI presenta valores de energía y entalpía de combustión más negativa que el compuesto 35DM4NI. Se dice que el compuesto 5A34DMI libera una mayor cantidad de energía cuando es sometido a una reacción de combustión. Esta diferencia energética podría deberse principalmente a la presencia de interacciones de tipo puente de hidrógeno, ya que el compuesto 35DM4NI no presenta este tipo de interacciones.

La entalpía de formación en fase sólida depende de las energías de los enlaces y de las interacciones intermoleculares. 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 5A34DMI tiene una entalpía de formación más negativa, ya que posee enlaces N–H que son más fuertes que los enlaces N–O. Además presenta interacciones de tipo puente de hidrógeno.

5.3 Análisis termogravimétrico

En las tablas 12 y 13 se presentan 4 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), $1/T$ y $\ln(dm/dt \cdot T^{1/2})$, la ecuación del ajuste lineal y su coeficiente de correlación r^2 . Utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron se calcula la entalpía de sublimación a la temperatura media experimental. La entalpía de sublimación corresponde a la temperatura media en el intervalo de (368.15-384.15) K para el 5A34DMI y (310.15-326.15) K para el 35DM4NI. En las figuras 25 y 26 se presentan los gráficos de $\ln(dm/dt \sqrt{T})$ vs $1/T$ de donde se determinaron las pendientes de cada serie de experimentos.

En la tablas 12 y 13 se muestran los valores de entalpía de sublimación correspondiente a la temperatura media de cada compuesto y la incertidumbre para cada valor de entalpía de sublimación el cual corresponde a la desviación estándar del ajuste y se calcula como $\sigma_b \cdot R \cdot 10^{-3}$. El valor medio es el valor promedio pesado μ y fue calculado como $\mu = \frac{\sum(x_i/\sigma_i^2)}{\sum(1/\sigma_i^2)}$ y la desviación estándar σ fue calculado como $\sigma^2 = 1/\sum(1/\sigma_i^2)$, donde x_i es cada uno de los N datos de entalpías de cambio de fase y sus respectivas desviaciones estándar σ_i [31].

Tabla 12. Datos experimentales y valores de entalpías de sublimación para el 5A34DMI. En el intervalo de temperatura de (368.15 a 384.15) K, determinado por termogravimetría usando un equipo TGA Q500. Velocidad de calentamiento de 10.0 K min⁻¹, flujo de nitrógeno gas 100 cm³ min⁻¹.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{Kg s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$-\ln(dm/dt T^{1/2})$
Serie 1				
368.15	13.6773	2.010	2.716	17.071
370.15	13.6513	2.340	2.702	16.916
372.15	13.6213	2.687	2.687	16.775
374.15	13.5864	3.107	2.673	16.627
376.15	13.5463	3.569	2.659	16.486
378.15	13.5003	4.078	2.644	16.350
380.15	13.4479	4.669	2.631	16.212
382.15	13.3881	5.274	2.617	16.088
384.15	13.3201	6.010	2.603	15.954
$\ln(dm/dt \sqrt{T})=9.7-9850.3/T; r^2=0.9998; \sigma_a=0.2; \sigma_b=58.6;$ $\Delta_{sub}H_m(376.15 K)=(81.9 \pm 0.5) kJ mol^{-1}$				
Serie 2				
368.15	21.8871	2.046	2.716	17.053
370.15	21.8604	2.356	2.702	16.909
372.15	21.8299	2.737	2.687	16.757
374.15	21.7945	3.162	2.673	16.610
376.15	21.7539	3.627	2.659	16.470
378.15	21.7073	4.153	2.644	16.332
380.15	21.6535	4.773	2.631	16.190
382.15	21.5921	5.430	2.617	16.058
384.15	21.5224	6.151	2.603	15.931
$\ln(dm/dt \sqrt{T})=10.0-9963.8/T; r^2=0.9998; \sigma_a=0.1; \sigma_b=50.3;$ $\Delta_{sub}H_m(376.15 K)=(82.8 \pm 0.4) kJ mol^{-1}$				

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{Kg s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$-\ln(dm/dt T^{1/2})$
Serie 3				
368.15	17.2176	1.915	2.716	17.119
370.15	17.1926	2.233	2.702	16.963
372.15	17.1642	2.580	2.687	16.816
374.15	17.1307	2.961	2.673	16.675
376.15	17.0930	3.395	2.659	16.536
378.15	17.0492	3.844	2.644	16.409
380.15	16.9996	4.378	2.631	16.276
382.15	16.9433	5.111	2.617	16.119
384.15	16.8776	5.662	2.603	16.014
$\ln(dm/dt \sqrt{T})=9.5-9782.8/T; r^2=0.9994; \sigma_a=0.2; \sigma_b=93.4;$ $\Delta_{sub}H_m(376.15 K)=(81.3 \pm 0.8) kJ mol^{-1}$				
Serie 4				
368.15	12.5786	1.863	2.716	17.147
370.15	12.5544	2.166	2.702	16.993
372.15	12.5265	2.490	2.687	16.851
374.15	12.4945	2.870	2.673	16.707
376.15	12.4570	3.300	2.659	16.564
378.15	12.4149	3.775	2.644	16.427
380.15	12.3656	4.388	2.631	16.274
382.15	12.3088	5.019	2.617	16.137
384.15	12.2451	5.507	2.603	16.042
$\ln(dm/dt \sqrt{T})=9.8-9930.2/T; r^2=0.9991; \sigma_a=0.3; \sigma_b=11.5;$ $\Delta_{sub}H_m(376.15 K)=(82.6 \pm 1.0) kJ mol^{-1}$				

Promedio pesado: $\langle \Delta_{sub}H_m(5A34DMI, 376.15 K) \rangle = (82.3 \pm 0.3) kJ \cdot mol^{-1}$

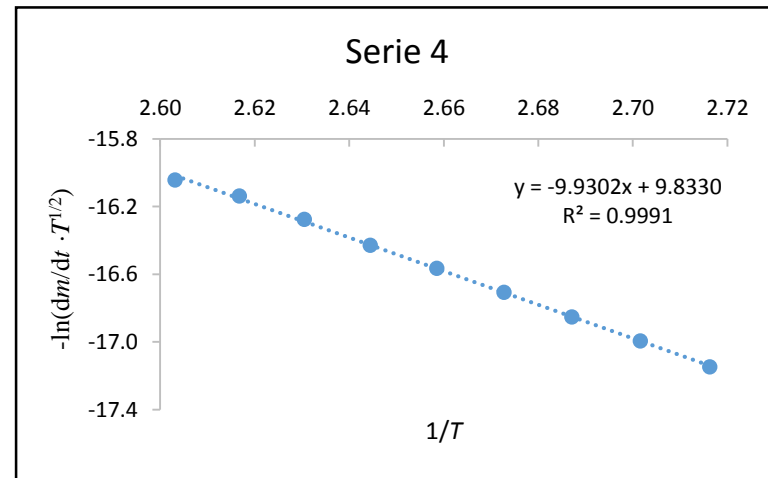
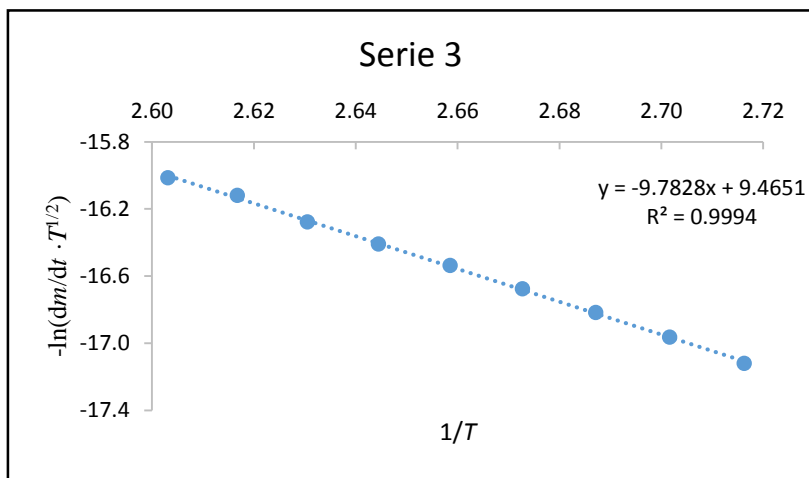
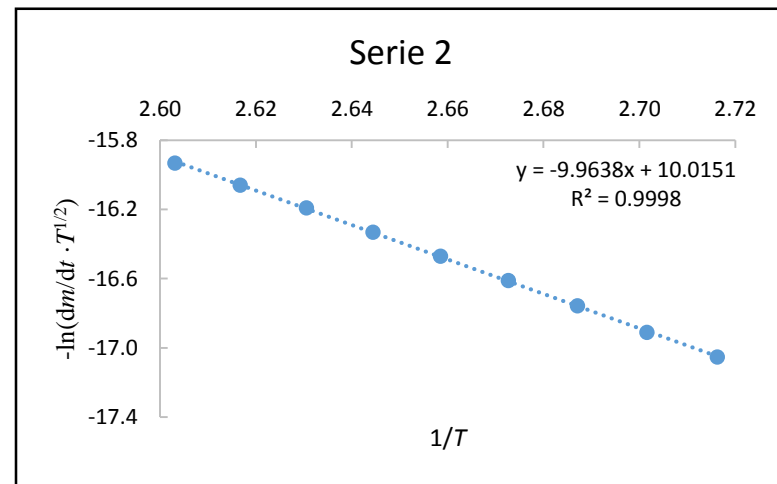
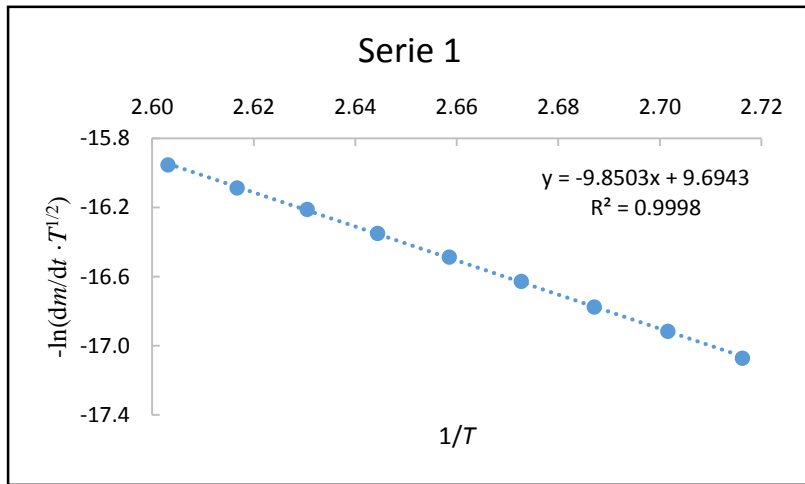


Figura 25. Gráficos de $-\ln(dm/dt \cdot T^{1/2})$ vs $1/T$ del 5A34DMI.

Tabla 13. Datos experimentales y valores de entalpías de sublimación para el 35DM4NI. En un intervalo de temperatura de (310.15 a 326.15) K, determinado por termogravimetría usando un equipo TGA Q500. Velocidad de calentamiento de 10.0 K min⁻¹, flujo de nitrógeno gas 100 cm³ min⁻¹.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{Kg s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$-\ln(dm/dt T^{1/2})$
Serie 1				
310.15	26.8718	1.016	3.224	17.839
312.15	26.8580	1.221	3.204	17.652
314.15	26.8417	1.445	3.183	17.480
316.15	26.8225	1.724	3.163	17.301
318.15	26.7997	2.028	3.143	17.135
320.15	26.7728	2.393	3.124	16.966
322.15	26.7413	2.831	3.104	16.795
324.15	26.7042	3.308	3.085	16.636
326.15	26.6613	3.797	3.066	16.495
$\ln(dm/dt \sqrt{T})=9.7-8538.0/T; r^2=0.9997; \sigma_a=0.2; \sigma_b=56.0;$ $\Delta_{sub}H_m(318.15 K)=(71.0 \pm 0.5) kJ \cdot mol^{-1}$				
Serie 2				
310.15	14.6090	0.928	3.224	17.929
312.15	14.5965	1.123	3.204	17.736
314.15	14.5812	1.341	3.183	17.555
316.15	14.5632	1.602	3.163	17.374
318.15	14.5418	1.901	3.143	17.200
320.15	14.5165	2.251	3.124	17.027
322.15	14.4868	2.654	3.104	16.860
324.15	14.4519	3.112	3.085	16.697
326.15	14.4114	3.501	3.066	16.577
$\ln(dm/dt \sqrt{T})=10.0-8656.3/T; r^2=0.9988; \sigma_a=0.4; \sigma_b=111.5;$ $\Delta_{sub}H_m(318.15 K)=(72.0 \pm 0.9) kJ mol^{-1}$				

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{Kg s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$-\ln(dm/dt T^{1/2})$
Serie 3				
310.15	16.7687	0.943	3.224	17.913
312.15	16.7561	1.121	3.204	17.737
314.15	16.7408	1.336	3.183	17.559
316.15	16.7228	1.605	3.163	17.372
318.15	16.7014	1.898	3.143	17.201
320.15	16.6761	2.251	3.124	17.027
322.15	16.6464	2.651	3.104	16.861
324.15	16.6113	3.114	3.085	16.697
326.15	16.5706	3.505	3.066	16.575
$\ln(dm/dt \sqrt{T})=9.9-8614.2/T$; $r^2=0.9991$; $\sigma_a=0.3$; $\sigma_b=98.8$; $\Delta_{sub}H_m(318.15 K)=(71.6 \pm 0.8) kJ \cdot mol^{-1}$				
Serie 4				
310.15	14.7754	0.936	3.224	17.921
312.15	14.7627	1.119	3.204	17.739
314.15	14.7476	1.337	3.183	17.558
316.15	14.7296	1.604	3.163	17.373
318.15	14.7082	1.897	3.143	17.202
320.15	14.6830	2.246	3.124	17.030
322.15	14.6534	2.647	3.104	16.862
324.15	14.6185	3.095	3.085	16.703
326.15	14.5780	3.479	3.066	16.583
$\ln(dm/dt \sqrt{T})=9.8-8598.8/T$; $r^2=0.9988$; $\sigma_a=0.3$; $\sigma_b=110.6$; $\Delta_{sub}H_m(318.15 K)=(71.5 \pm 0.9) kJ \cdot mol^{-1}$				

Promedio pesado: : $\langle \Delta_{sub}H_m(35DM4NI, 318.15 K) \rangle = (71.3 \pm 0.4) kJ \cdot mol^{-1}$

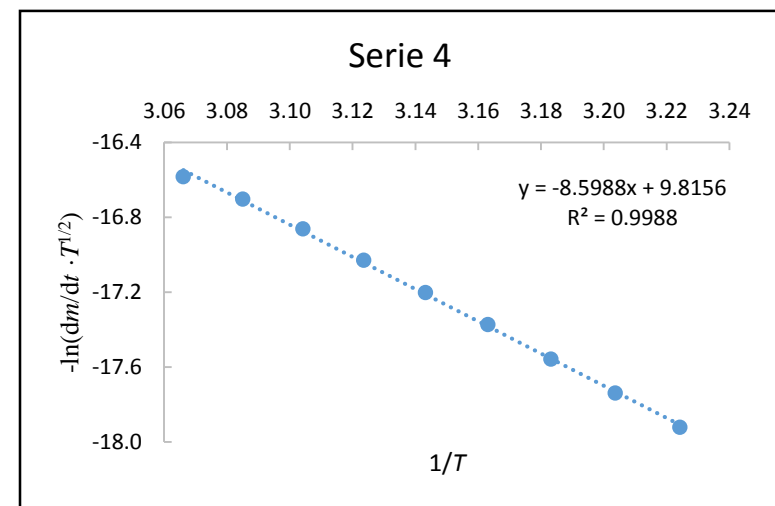
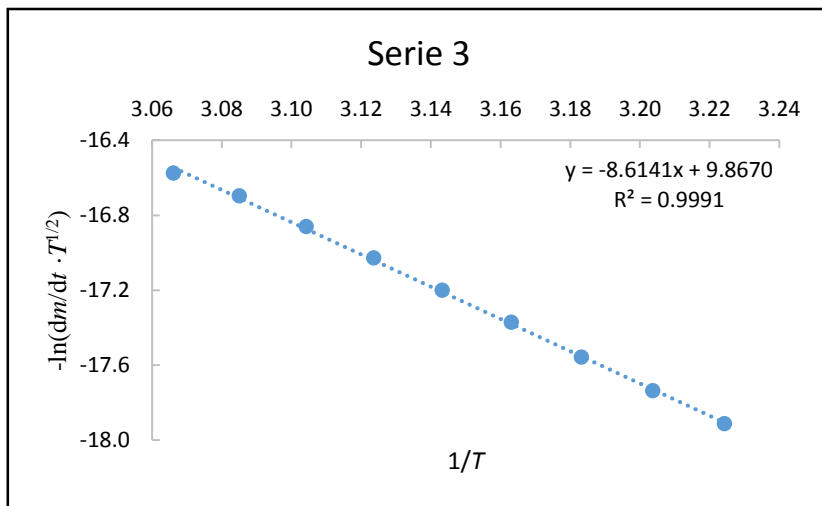
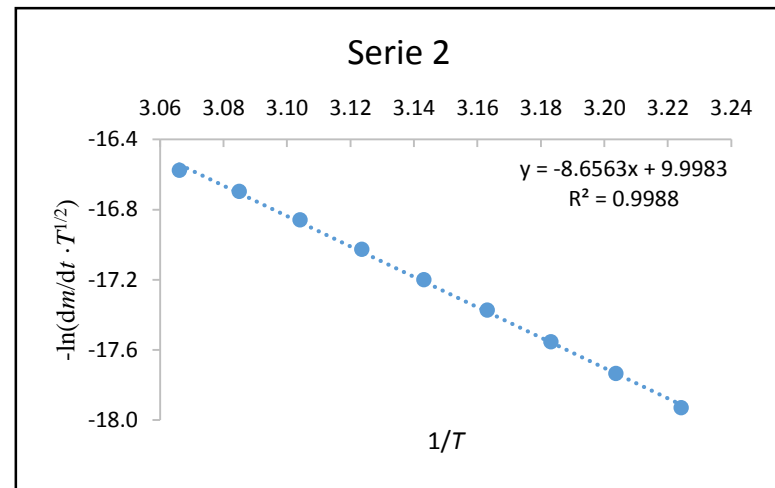
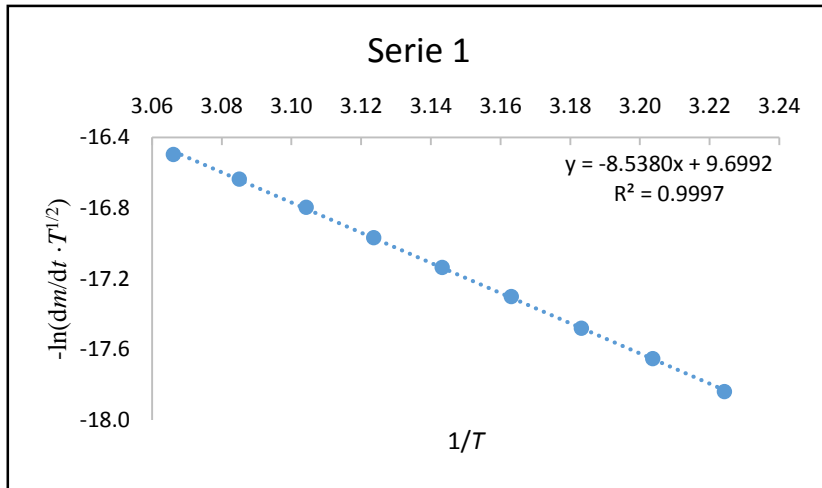


Figura 26. Gráficos $-\ln(dm/dt T^{1/2})$ vs $1/T$ del 35DM4NI.

Las entalpías de sublimación obtenidas a temperatura media experimental se ajustaron a la temperatura de 298.15 K haciendo uso de la ecuación 39 la cual es sugerida por Chickos y colaboradores [32]. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 14.

$$\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H_m(T_{\text{sub}}) - [-0.032 \cdot (T_{\text{sub}} - 298.15 \text{ K})] \quad (39)$$

Tabla 14. Valores de entalpías de sublimación a la temperatura experimental y a la temperatura de 298.15 K

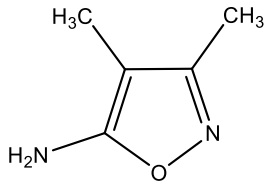
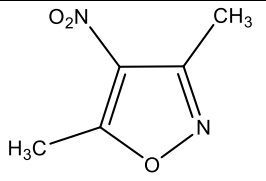
Compuesto	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m(T_{\text{med}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
5A34DMI	82.3 ± 0.3	84.8 ± 0.9
35DM4NI	71.3 ± 0.4	71.9 ± 1.2

Las incertidumbres de las entalpías de sublimación a $T=298.15 \text{ K}$ corresponden a la incertidumbre expandida calculado como $\pm t \cdot \sigma$ donde σ corresponde a la desviación estándar y t es el coeficiente de Student para un nivel de confianza de 0.95 [31].

Las entalpías de sublimación proveen información de las interacciones intermoleculares presentes en la fase cristalina. Analizando los valores de entalpía de sublimación, el 5A34DMI es el compuesto que presenta interacciones más intensas en la fase cristalina, esto se deba mayoritariamente a la presencia de enlaces por puente de hidrogeno. Este tipo de interacciones no están presentes en el 35DM4NI dando como resultado que la entalpía de sublimación sea menor.

La suma de la entalpía molar estándar de formación en fase cristalina con la entalpía molar estándar de sublimación produce la entalpía molar estándar de formación en fase gaseosa a $T=298.15 \text{ K}$ para cada uno de los compuestos de estudio. Los valores se muestran en la tabla 15.

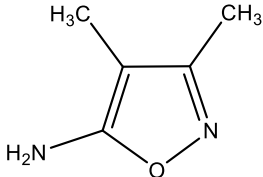
Tabla 15. Entalpías estándar molar de formación y de sublimación a $T= 298.15 \text{ K}$ de los compuestos estudiados.

Compuesto	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
 <p>5A34DMI</p>	-116.47 ± 0.9	84.8 ± 0.9	-31.67 ± 1.3
 <p>35DM4NI</p>	-113.12 ± 0.9	71.9 ± 1.2	-41.22 ± 1.5

La entalpía de formación de la fase gaseosa está dada por 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. Se esperaría que el 5A34DMI presentara una entalpía de formación en fase gaseosa más negativa debido a que posee dos enlaces N-H en su estructura molecular, que son relativamente más fuertes que los enlaces N-O del 35DM4NI, pero los resultados muestran lo contrario. El 35DM4NI presenta una entalpía de formación en fase gaseosa más negativa que el 5A34DMI; esta diferencia se podría explicar por la deslocalización de la densidad electrónica en la molécula del 35DM4NI la cual presenta mayor cantidad de estructuras resonantes con respecto a la molécula de 5A34DMI, lo cual le confiere una mayor estabilidad.

Las propiedades termoquímicas del compuesto 5A34DMI ya habían sido reportadas por Walter S. Hamilton y colaboradores en 1973 [24]. Los valores obtenidos en este trabajo difieren de los valores ya reportados; esta diferencia podría deberse a la precisión y exactitud de los equipos utilizados.

Tabla 16. Comparación entre las entalpías estándar molar de formación y de sublimación a $T= 298.15$ K obtenidos en este trabajo y los reportados por Hamilton.

Compuesto	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}} H_m(298.15 \text{ K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
 5A34DMI	-116.47 ± 0.9	84.8 ± 0.9	-31.67 ± 1.3
	$-82.68 \pm 0.3^{[24]}$	$87.86 \pm 0.6^{[24]}$	$5.18 \pm 0.7^{[24]}$

6. Conclusiones

1. Se determinó experimentalmente por calorimetría diferencial de barrido (DSC) la fracción molar (x), temperatura de fusión (T_{fus}) y entalpía de fusión ($\Delta_{\text{fus}}H$), así como la capacidad calorífica (C_p) de los compuestos 5-amino-3,4-dimetilisoaxazol (5A34DMI) y 3,5-dimetilisoaxazol-4-nitroisoaxazol (35DM4NI). Todas las determinaciones muestran una baja incertidumbre.
2. El compuesto 5A34DMI presenta una mayor entalpía de fusión, indicando que existen interacciones intermoleculares más fuertes que en el 35DM4NI. Esta diferencia en entalpía se le atribuye a que el 5A34DMI es capaz de formar interacciones intermoleculares por puente de hidrogeno a diferencia del 35DM4NI el cual no es capaz de presentar este tipo de interacciones.
3. Se determinó el equivalente energético de un calorímetro de semi-micro combustión isoperibólico a partir de la combustión de ácido benzoico estándar.
4. Se determinó la energía de combustión específica ($\Delta_c u^\circ$) del 5-amino-3,4-dimetilisoaxazol y 3,5-dimetil-4-nitroisoaxazol de manera experimental utilizando un calorímetro de semi-micro combustión.
5. De los datos experimentales se calcularon la energía molar estándar de combustión, ($\Delta_c U^\circ$) y entalpía molar estándar de combustión ($\Delta_c H^\circ$) y la entalpía molar estándar de formación ($\Delta_f H^\circ$) de cada compuesto en fase cristalina. Los resultados presentan bajas incertidumbres.
6. El 5A34DMI presenta una entalpía de formación en fase cristalina más negativa. Esto podría deberse a que el compuesto presenta interacciones intermoleculares por puente de hidrogeno y además a la presencia de los enlaces N-H los cuales son relativamente más fuertes que los enlaces N-O.
7. Se determinó experimentalmente la entalpía de sublimación ($\Delta_{\text{sub}}H$) de cada uno de los compuestos de estudio haciendo uso de la termogravimetría. Una vez obtenida los valores a temperatura media experimental, se calculó la entalpía de sublimación a 298.15 K los cuales presentan incertidumbres bajas.
8. Una vez determinada la entalpía de sublimación a 298.25 K y combinándola con de la entalpía molar estándar de formación en fase cristalina obtenemos la entalpía molar estándar de formación en fase gaseosa a 298.15 K para cada uno de los compuestos.
9. El compuesto 35DM4NI presenta una entalpía de formación en fase gaseosa más negativa, esto podría atribuirse a la deslocalización de la densidad electrónica en la molécula de 35DM4NI el cual presenta mayor cantidad de estructuras resonantes con respecto a la molécula de 5A34DMI.

7. Bibliografía

- [1] Ira N. Levine. (2004). Físicoquímica. España: Mc Graw Hill.
- [2] Raymond Chang. (2008). Físicoquímica para las ciencias químicas y biológicas. México: McGraw Hill. P. 75.
- [3] Zamora, M. (1998). Termo I: Un estudio de los sistemas termodinámicos. Universidad de Sevilla. P. 149.
- [4] Leo A. Paquette. (2008). Fundamentos de química heterocíclica. México: Limusa. Pp.189-193
- [5] Stiefvater, O. J. Chem. Phys., 63, (1975), 2560.
- [6] Wakefield B. J., Science of Synthesis, 11, (2002), 229.
- [7] K. A. Kumar, P. Jayaropa, IJPCBS, 3, (2013), 294
- [8] E. Rajanendar et al., Eur. J. Med. Chem. 50, (2012), 274
- [9] J. E. Tellew et al. Bioorg. Med. Chem. Lett. 13, (2003), 1093
- [10] H. Günzler and A. Williams (Eds.), (2001). Handbook of Analytical Techniques, Germany: Wiley-VCH.
- [11] G. W. H. Höhne et al., (2003) Differential Scanning Calorimetry, Germany: Springer, Cap. 2 y 6
- [12] J. L. McNaughton, C. T. Mortimer. Calorimetría diferencial de barrido. Perkin Elmer Corporation Norwalk, Connecticut, Serie 2, 10 (1975) pp. 4-9.
- [13] W. W. M. Wendlandt, (1986), Thermal Analysis 3rd Ed., New York: Wiley-Interscience.
- [14] R. Sabbah, An Xu-Wu, J. S. Chickos, M. L. Planas, M. V. Roux, L. A. Torres., Thermochim. Acta 331, (1999), 93
- [15] M. E. Brown, J. Chem. Educ., 56, (1979), 310
- [16] D. A. McQuarrie, J. D. Simon. (1998) Physical chemistry: a molecular approach. University Science Books.
- [17] S. M. Sarge, G. W. H. Höhne, W. Hemminger. (2014) Calorimetry: Fundamentals, instrumentation and applications. Germany: Wiley-VCH. pp.73-76.
- [18] E. A. Camarillo, H. Flores, J. Chem. Thermodynamics 38, (2006), 1269
- [19] I. Wadso, Science Tools, 13 (1966) 33
- [20] H. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington en F. D. Rossini, Experimental Thermochemistry. Interscience, N. Y. 1 (1956) Capítulo 5.
- [21] E. W. Washburn, J. Research Natl. Bur. Standards, 10, (1993), 525
- [22] E. J. Prosen, National Bureau of Standards Report No. 1119
- [23] W. N. Hubbard, D. W. Scott, and G. Waddington, J. Phys. Chem. Soc. 58, (1954), 152
- [24] W. S. Hamilton, G. M. Mitchell, J. Chem. Eng. Data, 18, (1973), 36

- [25] W. D. Good, N. K. Smith, *J. Chem. Eng. Data* 14, (1969), 102
- [26] H. Flores, P. Amador, *J. Chem. Thermodynamics* 36, (2004), 1019
- [27] W.D. Good, J.L. Lacina, J.P. Mccullough, *J. Am. Chem. Soc.* 82, (1960), 5589
- [28] E.N. Washburn, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* 10, (1933), 525
- [29] J. Meija, T.B. Coplen, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N.E. Holden, J. Irrgeher, R.D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 88 (3), (2016), 265
- [30] CODATA, Recommended Key Values for Thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.* 10, (1978), 903
- [31] P. R. Bevington, D. K. Robinson, (2003) *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, New York, McGraw–Hill Higher Education.
- [32] J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* 4, (1993), 271

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 transferencia de calor de Newton, y puede ser escrita como en la ecuación 1:

$$\frac{dT}{dt} = u + k(T_J - T) \quad (1)$$

En donde u es la velocidad de cambio de la temperatura debida a todos los efectos térmicos constantes tales 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 isoperibolicos, la constante de fuga térmica es usualmente pequeña debido a que el sistema presenta una capacidad calorífica alta y una pequeña conductividad térmica a los alrededores. Considerando la ecuación 1 la cual describe la velocidad de cambio de temperatura, el termino u representa la velocidad de cambio de la temperatura debida a todos los efectos térmicos constantes y puede ser derivada de la condición de un pseudo equilibrio térmico, en el cual se alcanza un equilibrio en el intercambio de flujo de calor, y en donde $dT/dt = 0$:

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

En donde T_∞ es la temperatura de convergencia cuando el flujo de calor desde el recipiente calorimétrico a los alrededores es igual al flujo de calor debido a todos los efectos térmicos constantes dentro del calorímetro. Al sustituir el termino u en la ecuación 1 y reordenando los términos obtenemos la ecuación 3

$$\frac{dT}{dt} = k(T_\infty - T) \quad (3)$$

Asumiendo que los términos u , k y T_J son constantes. La integración analítica de la ecuación 3 da como resultado una función exponencial la cual describe la temperatura en el recipiente calorimétrico en función del tiempo, considerando como punto inicial (T_i, t_i) obtenemos la siguiente ecuación.

$$T(t) = T_\infty - (T_\infty - T_i) \exp[-k(t - t_i)] \quad (4)$$

Teniendo en cuenta tanto la velocidad de cambio de temperatura en el tiempo medio del período inicial (t_{mi}) y el periodo final (t_{mf})

$$(dT/dt)_{t_{mi}} = u + k(T_J - T_{t_{mi}}) \quad (5)$$

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

La constante de fuga térmica se obtiene a partir de las ecuaciones 5 y 6.

$$k = \frac{(dT/dt)_{t_{mi}} - (dT/dt)_{t_{mf}}}{T_{t_{mf}} - T_{t_{mi}}} \quad (7)$$

La temperatura de equilibrio T_∞ , surge de la ecuación 3 y derivando en cualquier punto de los periodos inicial o final a un tiempo t_z , se obtiene la ecuación 8.

$$T_\infty = \frac{(dT/dt)_{t_z}}{k} + T_{t_z} \quad (8)$$

Con el fin de minimizar los errores de interpolación de dT/dt y la temperatura T_{t_z} , el tiempo (t_z) es elegido como el tiempo medio de los periodos inicial y final. El incremento de temperatura corregido ΔT_c que ocurre durante el periodo principal, puede ser calculado usando la siguiente ecuación

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} - \Delta T_{\text{corr}} \quad (9)$$

Donde T_{t_c} y T_{t_b} son la temperatura final e inicial del periodo final respectivamente, y ΔT_{corr} corresponde al cambio de temperatura durante el periodo principal debido al intercambio de calor provocado por los efectos térmicos constantes ajenos a la reacción de combustión. ΔT_{corr} puede obtenerse de la integración de la ecuación 3 en un intervalo de tiempo t_b a t_c , siempre que, u , k y T_j se mantengan constantes durante el experimento

$$\Delta T_{\text{corr}} = \int_{t_b}^{t_c} (dT/dt) dt = k \int_{t_b}^{t_c} (T_\infty - T) dt \quad (10)$$

Sustituyendo 10 en 9 se obtiene:

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

De acuerdo al teorema del valor medio, la integral 10 es igual a:

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

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:

$$dT/dt = k(T_\infty - T_b) \quad (13)$$

Combinando las ecuaciones 12 y 13, se obtiene:

$$\Delta T_{\text{corr}} = [(dT/dt)_i - k(T_m - T_i)] \Delta t \quad (14)$$

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 toda el área de la curva (figura 1).

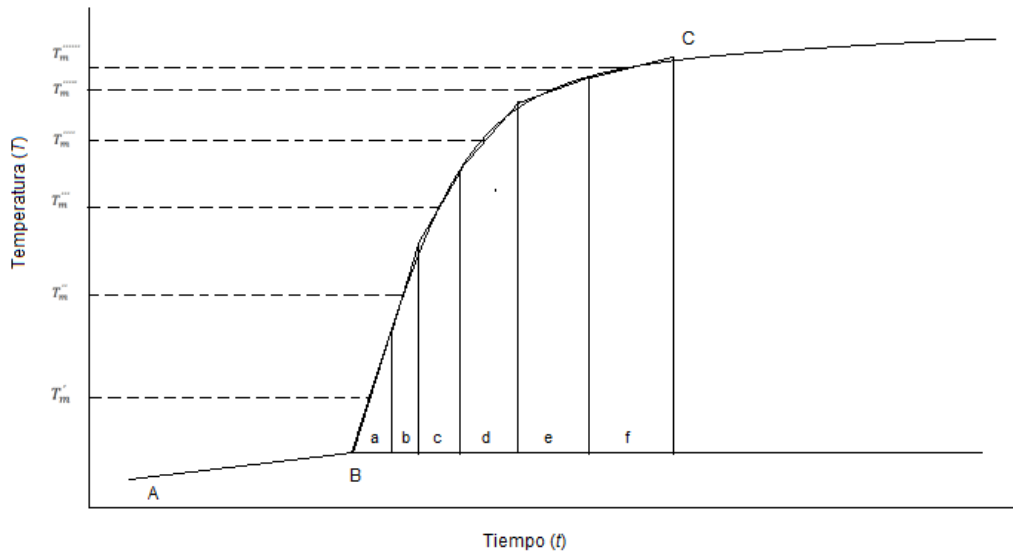


Figura 1. Diagrama que muestra el método de Regnault-Pfaundler para el cálculo del cambio de temperatura corregido.

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

$$T_m = \frac{aT'_m + bT''_m + cT'''_m + \dots}{a + b + c + \dots} \quad (15)$$

Finalmente, sustituyendo el valor de ΔT_{corr} en la ecuación 9, el cambio de temperatura corregido puede ser escrito como:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} - [(dT/dt)_i - k(T_m - T_i)] \Delta t \quad (16)$$

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

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

Las ecuaciones 16 y 17 son usualmente llamadas ecuaciones de Regnault-Pfaundler. Los resultados obtenidos por este método son dependientes mucho del valor de k . La definición del periodo principal es de gran importancia ya que define el intervalo de tiempo para la integración numérica del cambio de temperatura.

REFERENCIAS

[1] I. Wadsö, Science Tools, 13 (1996), 33

[2] L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, J. Therm. Anal. Calor. 89 (2007) 175