



**BENEMÉRITA  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**



Posgrado en Ciencias Químicas  
Facultad de Ciencias Químicas  
Instituto de Ciencias (ICUAP)

**«Difenil disulfuros y difenil sulfuros:  
Un estudio sobre sus propiedades termodinámicas»**

Tesis presentada para obtener el grado de:  
**Doctor en Ciencias Químicas**

Área:  
**Fisicoquímica**

Presenta:  
**M. C. Fernando Ramos Mendoza**

Director de tesis:  
**Dr. Henoc Flores Segura**

**H. Puebla de Z.**

**Noviembre 2018**



**BUAP**

**A QUIEN CORRESPONDA:**

Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. María Patricia Amador Ramírez, Dr. Aarón Rojas Aguilar, Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez, Dr. Juan Manuel Solano Altamirano y la Dra. Vera Lucía de Sousa Freitas, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **“Difenil disulfuros y difenil sulfuros: Un estudio sobre sus propiedades termodinámicas”**, que presenta el alumno **M.C. Fernando Ramos Mendoza** para obtener el grado de Doctorado en Ciencias Químicas, bajo la dirección del Dr. Henoc Flores Segura.

Se extiende la presente a los cinco días del mes de octubre del año dos mil dieciocho.

**ATENTAMENTE**

Dra. María Patricia Amador Ramírez

Dr. Aarón Rojas Aguilar

Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez

Dr. Juan Manuel Solano Altamirano

Dra. Vera Lucía de Sousa Freitas

Los resultados de este trabajo dieron lugar a tres publicaciones internacionales:

1. F. Ramos, J. M. Ledo, H. Flores, H.; E. A. Camarillo, J. Carvente, M. P. Amador, Evaluation of sublimation enthalpy by thermogravimetry: Analysis of the diffusion effects in the case of methyl and phenyl substituted hydantoins, *Thermochim. Acta* 655 (2017) 181-193.
2. H. Flores, R. Ramos, E. A. Camarillo, O. Santiago, G. Perdomo, R. Notario, S. Cabrera, Isothermal Thermogravimetric Study for Determining Sublimation Enthalpies of Some Hydroxyflavones, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 1925 – 1936.
3. F. Ramos, H. Flores, J. M. Hernández-Pérez, J. Sandoval-Lira, E. A. Camarillo, The Intramolecular Hydrogen Bond N-H...S in 2,2'-Diaminodiphenyl Disulfide: Experimental and Computational Thermochemistry, *J. Phys. Chem. A* 122 (2018) 239 – 248.

Durante la estancia en el doctorado se participó en otras investigaciones, las cuales dieron lugar a las siguientes publicaciones:

4. J. M. Ledo, E. A. Camarillo, H. Flores, F. Ramos, A. Rojas, Energies of Combustion and Enthalpies of Formation of 5-Methyl-5- Phenylhydantoin and 5,5-Diphenylhydantoin, *J. Therm. Anal. Calorim.* 123 (2016) 2391-2396.
5. F. Ramos, H. Flores, A. Rojas, J. M. Hernández-Pérez, E. A. Camarillo, M. P. Amador, Experimental and Computational Thermochemical Study of Benzofuran, Benzothiophene and Indole Derivatives, *J. Chem. Thermodyn.* 97 (2016) 297-306.
6. J. M. Ledo, Flores, J. M. Hernández-Pérez, F. Ramos, E. A. Camarillo, J. M. Solano-Altamirano, Gas-Phase Enthalpies of Formation of Ethyl Hydroxybenzoates: An Experimental and Theoretical Approach, *J. Chem. Thermodyn.* 116 (2018) 176-184.
7. J. M. Ledo, H. Flores, J. M. Solano-Altamirano, F. Ramos, J. Hernández-Pérez, , E. A. Camarillo, B. Rabell, M. P. Amador, Experimental and Theoretical Study of Methyl N-Hidroxybenzoates, *J. Chem. Thermodyn.* 124 (2018) 1-9.
8. G. Perdomo, H. Flores, F. Ramos, R. Notario, V L. S. Freitas, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, E. A. Camarillo, J. Z. Dávalos, Thermochemistry of R-SH group in gaseous phase: Experimental and teoretical studies of three sulfur imidazole derivates, *J. Chem. Thermodyn.* 122 (2018) 65-72.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en:

XXX Congreso Nacional De Termodinámica, efectuado en el Centro de Vinculación Internacional y Desarrollo Educativo der La Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, del 7 al 11 de septiembre del 2015 en Pachuca, Hidalgo.

XXXI Congreso Nacional De Termodinámica, efectuado en el Instituto Tecnológico de Durango, del 5 al 9 de septiembre del 2016 en Durango, Durango.

XXXII Congreso Nacional De Termodinámica, efectuado en la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, del 11 al 14 de septiembre del 2017 en la Ciudad de México.

50° Congreso Mexicano de Química y 34° Congreso Nacional de Educación, efectuado en Querétaro, Querétaro, del 7 al 10 de octubre del 2015.

2° Coloquio Nacional de Calorimetría, Análisis Térmico y Termoquímica, efectuado en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, del 6 al 8 de abril de 2016, en Puebla, Puebla.

3° Coloquio Nacional de Calorimetría, Análisis Térmico y Termoquímica, efectuado en la Universidad del Mar, campus Puerto Ángel, del 11 al 13 de abril de 2018, en Puerto Ángel Pochutla, Oaxaca.

XX Simposio Interno Del Posgrado En Ciencias Químicas, efectuado en el Centro de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla del 12 al 15 de octubre del 2015 en Puebla, Puebla.

XXI Simposio Interno Del Posgrado En Ciencias Químicas, efectuado en el Centro de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla del 24 al 28 de octubre del 2016 en Puebla, Puebla.

XXII Simposio Interno Del Posgrado En Ciencias Químicas, efectuado en el Centro de Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla del 6 al 10 de noviembre del 2017 en Puebla, Puebla.

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al creador, el que es el alfa y la omega, el primero y el último, el principio y el fin de todo.*

*A mis papás Abundio y Teresita, gracias por todo, sin ustedes, sin sus consejos y sus enseñanzas no hubiese llegado hasta aquí. Les estaré agradecido toda la vida.*

*A Joshua y Camila, por ser el motor de mi existencia.*

*A mis hermanos Meche, Miky, Kiki y Ely por todo su apoyo, cariño y por todos los momentos que hemos pasado juntos como familia.*

*A Ale por todo tu apoyo, por cada segundo, por estar a mi lado, por alegrarme cada día.*

*Al Dr. Henoc Flores por su apoyo, por la confianza depositada en mí, por compartir conmigo sus consejos, pero principalmente por su amistad.*

*A mis amigos y compañeros de laboratorio Jaime (vas primero como lo pediste), Manu, Gas, Omar, Brenda y Juan por su amistad invaluable, por compartir su conocimiento y su experiencia, por sus consejos y su apoyo durante el desarrollo de este trabajo. Valió la pena cada maldito segundo.*

*A los doctores Julio Manuel Hernández Pérez y Jacinto Sandoval Lira por el apoyo en la realización de los cálculos computacionales.*

*Y por supuesto a la comisión revisora: a la Dra. Patricia Amador Ramírez, al Dr. Aarón Rojas Aguilar, a la Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez, al Dr. Juan Manuel Solano Altamirano y a la Dra. Vera Lucia de Sousa Freitas, por sus valiosas sugerencias y por el tiempo que dedicaron a la revisión de este trabajo de tesis.*

«Se agradece al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a la red de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica.

*A Teresita y Abundio  
Con todo mi cariño*

*«Una parte de mí se queda hoy aquí  
Para Tí»*

# RESUMEN

El trabajo de investigación presentado en esta tesis comprende el estudio termodinámico de dos familias de difenil disulfuros y difenil sulfuros con diversos sustituyentes con el fin de establecer la relación energía estructura.

Experimentalmente se determinó la pureza, la temperatura y la entalpía de fusión y la capacidad calorífica de las fases cristalina y líquida mediante calorimetría diferencial de barrido. La energía de combustión específica estándar se determinó mediante calorimetría de combustión de bomba rotatoria, a partir de la cual se obtuvo la entalpía de formación molar estándar de la fase condensada. La entalpía de vaporización se obtuvo a partir de mediciones termogravimétricas, y junto con los datos de entalpía de fusión y capacidad calorífica se derivó la entalpía de sublimación; todas estas propiedades fueron referidas a 298.15 K.

Con la entalpía de formación de la fase condensada y la entalpía de sublimación se obtuvo la entalpía de formación de la fase gaseosa. Con estas propiedades se trata de explicar el efecto energético que tienen diversos grupos sustituyentes en una posición, o un mismo sustituyente en distintas posiciones de la estructura molecular de estas dos familias de compuestos, tratando de asociarlas a interacciones inter e intramoleculares.

# ABSTRAC

The research work presented in this thesis includes the thermodynamic study of two families of diphenyl disulfides and diphenyl sulfides with various substituents in order to establish the energy structure relationship.

Experimentally, the purity, temperature and enthalpy of fusion and the heat capacity of the crystalline and liquid phases were determined by differential scanning calorimetry. The standard specific combustion energy was determined by rotating bomb combustion calorimetry, from which the standard molar enthalpy of the condensed phase was obtained. The enthalpy of vaporization was obtained from thermogravimetric measurements, and together with the data of fusion enthalpy and heat capacity, the enthalpy of sublimation was derived; all these properties were referred to 298.15 K.

With the enthalpy of formation of the condensed phase and the enthalpy of sublimation, the enthalpy of formation of the gas phase was obtained. With these properties we try to explain the energetic effect of different substituent groups in a position, or the same substituent in different positions of the molecular structure of these two families of compounds, trying to associate them with inter and intramolecular interactions.

**ÍNDICE GENERAL**

ÍNDICE DE TABLAS	13
ÍNDICE DE FIGURAS	16
1. INTRODUCCIÓN	19
2. OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo general	22
2.2 Objetivos específicos	22
3. ANTECEDENTES	23
3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	26
3.2 Medición de pureza por DSC	28
3.2.1 Descenso de la temperatura de congelación	28
3.2.2 Equilibrio sólido-líquido en sistemas de dos componentes: sistema eutéctico simple	31
3.3 Medición de la capacidad calorífica	33
3.3.1 Método absoluto de los dos pasos	34
3.4 Combustión de compuestos azufrados en bomba rotatoria	34
3.5 Rotación de la bomba: La conversión cuantitativa del azufre a ion sulfato	35
3.6 Reducción de la energía de combustión al estado estándar: las correcciones de Washburn	37
3.7 Medición de entalpías de vaporización o sublimación	40
3.8 Termogravimetría	41
3.8.1 La ecuación de Langmuir	41
3.8.2 La ecuación de Pieterse y Focke	43
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	46
4.1 Materiales y control de pureza	46
4.2 Capacidad calorífica de las fases sólida y líquida	49
4.3 Calorimetría de combustión en bomba rotatoria	51
4.4 Análisis termogravimétrico	56
4.4.1 Régimen dinámico de temperatura	57
4.4.2 Régimen isotérmico	59

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	66
5.1 Pureza, temperatura y entalpía de fusión	66
5.2 Capacidad calorífica de las fases sólida y líquida	77
5.3 Energía de combustión y entalpía de formación de la fase condensada	88
5.4 Entalpía de vaporización y sublimación	97
5.4.1 Termogravimetría con régimen dinámico de temperatura	97
5.4.2 Termogravimetría en régimen isotérmico	122
5.5 Entalpía de formación de la fase gaseosa	129
6. CONCLUSIONES	137
6. BIBLIOGRAFÍA	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Anexo 1: 144«Correcciones de Washburn»	144
Anexo 2 _«Corrección de masa»	165
Anexo 3 _«Incertidumbre de la pureza por DSC»	167
Anexo 4 _«Incertidumbres de las mediciones termogravimétricas»	174
Anexo 5 _«Cálculo de la integral de capacidad calorífica de la fase gaseosa»	179

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Materiales de referencia empleados para calibrar un equipo DSC.	27
Tabla 2.	CAS, masa molar, densidad, origen, fracción molar inicial y método de purificación de los compuestos estudiados en este trabajo.	48
Tabla 3.	Datos de capacidad calorífica del zafiro ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) para algunas temperaturas, tomados de la referencia.	50
Tabla 4.	Método de calentamiento aplicado a cada compuesto bajo el régimen isotérmico.	61
Tabla 5.	Método de calentamiento aplicado bajo el régimen isotérmico al difenil disulfuro	64
Tabla 6.	Constantes de calibración y valores de entalpía y temperatura de fusión de indio obtenidos a partir de los experimentos de calibración.	65
Tabla 7.	Datos de pureza, temperatura y entalpía de fusión de los materiales estándar: antraceno, ferroceno, pireno, fenantreno y ácido benzoico obtenidos por DSC a $p^{\circ}=0.1$ MPa.	65
Tabla 8.	Comparación de los valores de temperatura y entalpía de fusión de antraceno, ferroceno, pireno, fenantreno y ácido benzoico.	67
Tabla 9.	Datos de pureza, temperatura y entalpía de fusión de los compuestos estudiados en este trabajo obtenidos por DSC a $p^{\circ}=0.1$ MPa.	68
Tabla 10.	Resumen de los datos de pureza, temperatura y entalpía de fusión de los compuestos estudiados en este trabajo obtenidos por DSC a $p^{\circ}=0.1$ MPa.	69
Tabla 11.	Valores de capacidad calorífica de zafiro a distintas temperaturas obtenidos por DSC y su comparación con los valores recomendados.	77
Tabla 12.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida de antraceno, pireno y ácido benzoico.	78
Tabla 13.	Comparación de datos de capacidad calorífica de la fase cristalina a 298.15 K de antraceno pireno y ácido benzoico.	79
Tabla 14.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del difenil disulfuro.	80
Tabla 15.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del 2,2'-diaminodifenil disulfuro.	80
Tabla 16.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del 4,4'-diaminodifenil disulfuro.	81
Tabla 17.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro.	81
Tabla 18.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del 4,4'-dinitrodifenil disulfuro.	82
Tabla 19.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del 4,4'-dimetildifenil disulfuro.	82
Tabla 20.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase líquida del difenil sulfuro DFS.	83
Tabla 21.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro.	83
Tabla 22.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del 4,4'-diaminodifenil sulfuro.	84
Tabla 23.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del 2-Aminodifenil sulfuro.	84
Tabla 24.	Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del 4,4'-ditioldifenil sulfuro.	85
Tabla 25.	Experimentos de calibración con ácido benzoico a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.	88

Tabla 26.	Experimentos de calibración con ácido benzoico a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.	88
Tabla 27.	Experimentos de combustión del difenil disulfuro a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	89
Tabla 28.	Experimentos de combustión del 2,2'-diaminodifenil disulfuro a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K	89
Tabla 29.	Experimentos de combustión del 4,4'-diaminodifenil disulfuro a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K	90
Tabla 30.	Experimentos de combustión del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	90
Tabla 31.	Experimentos de combustión del 4,4'-dinitrodifenil disulfuro a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	91
Tabla 32.	Experimentos de combustión del 4,4'-dimetildifenil disulfuro a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	91
Tabla 33.	Experimentos de combustión del difenil sulfuro a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	92
Tabla 34.	Experimentos de combustión del 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	92
Tabla 35.	Experimentos de combustión del 4,4'-diaminodifenil sulfuro a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	93
Tabla 36.	Experimentos de combustión del 4,4'-ditioldifenil sulfuro a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	93
Tabla 37.	Experimentos de combustión del 2-aminodifenil sulfuro a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	94
Tabla 38.	Energía de combustión específica, energía de combustión y entalpía de formación molar estándar de la fase cristalina de los compuestos estudiados, a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.	95
Tabla 39.	Datos experimentales y entalpía de sublimación de antraceno en el intervalo de (380 a 400) K determinados por termogravimetría dinámica.	98
Tabla 40.	Datos experimentales y entalpía de sublimación de ácido benzoico en el intervalo de (338 a 358) K determinados por termogravimetría dinámica.	99
Tabla 41.	Datos experimentales y entalpía de sublimación de ferroceno en el intervalo de (330 a 350) K determinados por termogravimetría dinámica.	100
Tabla 42.	Datos experimentales y entalpía de vaporización de pireno en el intervalo de (425 a 445) K determinados por termogravimetría dinámica.	101
Tabla 43.	Datos experimentales y entalpía de vaporización de fenantreno en el intervalo de (376 a 396) K determinados por termogravimetría dinámica.	102
Tabla 44.	Capacidad calorífica de antraceno ferroceno y ácido benzoico de la fase cristalina a $T = 298.15$ K.	103
Tabla 45.	Comparación de las entalpías de sublimación y/o vaporización de antraceno, ácido benzoico ferroceno, pireno y fenantreno estudiados en este trabajo.	104
Tabla 46.	Datos experimentales y entalpía de vaporización de difenil disulfuro obtenidos por TGA dinámico.	106
Tabla 47.	Datos experimentales y entalpía de vaporización de 2,2'-diaminodifenil disulfuro obtenidos por TGA dinámico.	107
Tabla 48.	Datos experimentales y entalpía de vaporización de 4,4'-diaminodifenil disulfuro obtenidos por TGA dinámico.	108
Tabla 49.	Datos experimentales y entalpía de vaporización de 2,2'-dinitrodifenil disulfuro obtenidos por TGA dinámico.	109
Tabla 50.	Datos experimentales y entalpía de vaporización de 4,4'-dinitrodifenil disulfuro obtenidos por TGA dinámico.	110
Tabla 51.	Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4,4'-dimetildifenil disulfuro obtenidos por TGA dinámico.	111
Tabla 52.	Datos experimentales y entalpía de vaporización del difenil sulfuro obtenidos por TGA dinámico.	112
Tabla 53.	Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro obtenidos por TGA dinámico.	113
Tabla 54.	Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4,4'-diaminodifenil sulfuro obtenidos por TGA dinámico.	114

Tabla 55	Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4,4'ditioldifenil sulfuro obtenidos por TGA dinámico.	115
Tabla 56	Datos experimentales y entalpía de vaporización del 2-aminodifenil sulfuro obtenidos por TGA dinámico.	116
Tabla 57	Valores experimentales de entalpías de fusión y vaporización e integrales necesarias para calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K de acuerdo a la figura 42.	119
Tabla 58	Datos experimentales y entalpía de sublimación de antraceno obtenidos por TGA isotérmica.	122
Tabla 59	Datos experimentales y entalpía de sublimación de pireno obtenidos por TGA isotérmica.	123
Tabla 60	Datos experimentales y entalpía de sublimación de ácido benzoico obtenidos por TGA isotérmica.	124
Tabla 61	Valores experimentales de entalpías de sublimación e integrales necesarias para calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K de acuerdo a la figura 46.	125
Tabla 62	Comparación de las entalpías de sublimación de antraceno, pireno y ácido benzoico estudiados en este trabajo.	126
Tabla 63	Datos experimentales y entalpía de sublimación del difenil disulfuro obtenidos por TGA isotérmica.	127
Tabla 64	Valores experimentales de entalpías de sublimación e integrales necesarias para calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K de acuerdo a la figura 46.	127
Tabla 65	Resumen de los resultados finales de los disulfuros y sulfuros estudiados a 298.15 K.	129
Tabla 66	Contribución de los grupos hidroxilo, amino y tiol a la entalpía de formación en la fase gaseosa a $T=298.15$ K.	135

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura molecular de la familia de difenil disulfuros estudiados.	23
Figura 2.	Estructura molecular de la familia de difenil sulfuros estudiados.	23
Figura 3.	Técnicas experimentales y su aplicación para el estudio termodinámico de una sustancia.	24
Figura 4.	Esquema de un DSC de potencia compensada y la gráfica donde se muestra que la temperatura de la muestra y la referencia son iguales a cada instante. (Por motivos ilustrativos, las dos líneas están separadas, sin embargo, en realidad están superpuestas.)	26
Figura 5.	Esquema de un DSC de flujo de calor y la gráfica donde se muestra que la temperatura de la muestra y la referencia pueden ser diferentes cuando se presente un evento térmico. (Por motivos ilustrativos, las dos líneas están separadas, sin embargo, en realidad están superpuestas.)	26
Figura 6.	Diagrama de fases sólido líquido de composición vs temperatura cuando existe miscibilidad total en la fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida y $p$ se mantiene constante.	30
Figura 7.	Efecto de la pureza sobre la endoterma de fusión de ácido benzoico.	31
Figura 8.	Ruta teórica planteada para obtener el valor de $\Delta cU^\circ$ .	37
Figura 9.	Esquema de una celda termogravimétrica donde se muestra la altura $z$ ocupada por aire.	43
Figura 10.	<b>a)</b> Equipo DSC Q2000 de TA Instruments, <b>b)</b> Detalle de los portaceldas de muestras y referencia.	45
Figura 11.	Barridos obtenidos por DSC del 4,4'-dinitrodifenil disulfuro, a) de una muestra obtenida directamente del proveedor, b) de una muestra purificada una vez por recristalización y c) de una muestra recristalizada dos veces en una mezcla de etanol: acetato de etilo (1:3).	46
Figura 12.	<b>a)</b> Equipo DSC 8000 de Perkin Elmer, <b>b)</b> Detalle de los hornos independientes para la muestra y la referencia.	49
Figura 13.	Esquema del calorímetro isoperibólico de combustión de bomba rotatoria.	51
Figura 14.	Mecanismo de disociación térmica del difenil disulfuro.	53
Figura 15.	Disposiciones espaciales del ácido benzoico y del difenil disulfuro.	54
Figura 16.	<b>a)</b> Equipo TGA Q500 TA Instruments, <b>b)</b> Detalle de la cámara de la balanza y la celda de muestra.	56
Figura 17.	Perfil termogravimétrico, la línea en negro representa la masa como función de la temperatura y la línea en azul representa la primera derivada de la masa respecto al tiempo. La línea roja representa el valor límite $9 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$ , por debajo del cual es aplicable la ecuación de Langmuir o de Pieterse y Focke.	58
Figura 18.	Perfil termogravimétrico de antraceno obtenido en un régimen isotérmico, donde se muestra la cantidad de masa perdida en cada etapa isotérmica.	59
Figura 19.	Perfil de $T$ vs $t$ de un experimento termogravimétrico, se muestra la duración de cada etapa isotérmica y un detalle del tiempo que requiere el equipo para mantener la temperatura constante.	60
Figura 20.	Termograma de fusión de antraceno donde se muestra el intervalo de temperatura analizado en termogravimetría, el cual se ubica por debajo de la temperatura de fusión.	61
Figura 21.	Perfil termogravimétrico y calorimétrico del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro, donde se aprecia que no hay pérdida de masa antes de la temperatura de fusión, sino hasta después que ésta es superada.	63
Figura 22.	Termograma obtenido por DSC del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro. En este termograma se muestra una señal por arriba de 550 K asociada aparentemente a algún proceso de	63

	descomposición.	
Figura 23.	Perfil termogravimétrico bajo el régimen isotérmico del difenil disulfuro.	64
Figura 24.	Termogramas de fusión de los difenil disulfuros estudiados: a) 4,4'-dimetildifenil disulfuro, b) Difenil disulfuro, c) 4,4'-diaminodifenil disulfuro, d) 2,2'-diaminodifenil disulfuro, e) 4,4'-dinitrodifenil disulfuro, 2,2'-dinitrodifenil disulfuro.	70
Figura 25.	Termogramas de fusión de los difenil sulfuros estudiados: a) difenil sulfuro, b) 2-aminodifenil sulfuro, c) 4,4'-diaminodifenil sulfuro, d) 4,4'-ditioldifenil sulfuro, e) 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro.	71
Figura 26.	Comparación de las temperaturas de fusión entre el difenil disulfuro y sus derivados amino y nitro.	72
Figura 27.	Detalle de una celda cristalina para a) 2,2'-dinitrodifenil disulfuro y b) 4,4'-dinitrodifenil disulfuro, donde se muestran las distancias entre los anillos aromáticos. Estructuras tomadas de «The Cambridge Crystallographic Data Centre».	73
Figura 28.	Detalle de una celda cristalina para a) 2,2'-diaminodifenil disulfuro y b) 4,4'-diaminodifenil disulfuro, tomado de «The Cambridge Crystallographic Data Centre».	73
Figura 29.	Comparación de las temperaturas de fusión del 2,2'-dinitro y del 4,4'-dinitro difenil disulfuro y entre el 2,2'-diamino y el 4,4'-diaminodifenil disulfuro.	74
Figura 30.	Detalle de una celda cristalina de a) difenil disulfuro y b) de 4,4'-dimetildifenil disulfuro, tomado de «The Cambridge Crystallographic Data Centre».	75
Figura 31.	Detalle de una celda cristalina de a) 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro y b) 4,4'-daminodifenil sulfuro, tomado de «The Cambridge Crystallographic Data Centre».	76
Figura 32.	Detalle de una celda cristalina de difenil disulfuro, tomado de «The Cambridge Crystallographic Data Centre».	76
Figura 33	Temograma característico de las mediciones de capacidad calorífica. Se muestra la línea base, la línea de la muestra y la capacidad calorífica.	77
Figura 34	Gráfica de $C_p$ en función de la temperatura de antraceno (◆), pireno (■) y ácido benzoico (▲).	79
Figura 35	Gráficas de capacidad calorífica de la fase cristalina de los difenil disulfuros.	85
Figura 36	Gráficas de capacidad calorífica de la fase líquida de los difenil disulfuros.	86
Figura 37	Gráficas de capacidad calorífica de la fase sólida de los difenil sulfuros.	86
Figura 38	Gráficas de capacidad calorífica de la fase líquida de los difenil sulfuros.	86
Figura 39	Perfil termogravimétrico de ácido benzoico.	96
Figura 40	Perfil termogravimétrico de fenantreno.	97
Figura 41	Perfil termogravimétrico y calorimétrico del 2,2'-diaminodifenil disulfuro.	105
Figura 42	Ruta teórica para calcular las entalpías de sublimación a 298.15 K a partir de las entalpías de vaporización, fusión y capacidad calorífica.	117
Figura 43	Ruta teórica para calcular las entalpías de vaporización a 298.15 K a partir de las entalpías de vaporización y capacidad calorífica.	118
Figura 44	Entalpías de sublimación de la familia de difenil disulfuros.	120
Figura 45	Entalpías de sublimación de la familia de difenil sulfuros.	121
Figura 46	Ruta teórica para calcular las entalpías de sublimación a 298.15 K.	125
Figura 47	Contribución entálpica de un grupo amino en las posiciones dos y cuatro del difenil disulfuro, y entalpía de isomerización en los compuestos 2,2'-diaminodifenil disulfuro y 4,4'-diaminodifenil disulfuro.	129
Figura 48	Cambio entálpico debido a la inserción del grupo amino en el benceno.	130
Figura 49	Contribución entálpica de un grupo nitro en las posiciones dos y cuatro del difenil	131

	disulfuro, y entalpía de isomerización en los compuestos 2,2'-dinitrodifenil disulfuro y 4,4'-dinitrodifenil disulfuro.	
Figura 50	Cambio entálpico debido a la inserción del grupo amino en el benceno.	131
Figura 51	Detalle de la estructura cristalina del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro, donde se muestran las distancias ente los óxígenos del grupo nitro y un azufre del enlace disulfuro.	132
Figura 52	Cambio entálpico debido a la inserción de dos grupos metilo en el difenil disulfuro.	132
Figura 53	Cambio entálpico debido a la inserción de un grupo metilo en el benceno.	132
Figura 54	Reacción hipotética de la ruptura del enlace S-S en el difenil disulfuro.	133
Figura 55	Cambio entálpico debido a la inserción de dos grupos hidroxilo en el difenil sulfuro.	133
Figura 56	Cambio entálpico debido a la inserción de un grupo hidroxilo en el benceno.	133
Figura 57	Cambio entálpico debido a la inserción de dos grupos amino en el difenil sulfuro	134
Figura 58	Cambio entálpico debido a la inserción de dos tiol en el difenil sulfuro.	134
Figura 59	Cambio entálpico debido a la inserción de un grupo tiol en el benceno.	134
Figura 60	Cambio entálpico debido a la inserción de un grupo amino en la posición del difenil sulfuro.	135

# 1. INTRODUCCIÓN

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

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

En un principio los científicos se ocuparon de dar una explicación de los fenómenos naturales a nivel macroscópico, así nació la termodinámica, una ciencia fenomenológica que se encarga de obtener relaciones entre las propiedades macroscópicas de la materia, teniendo como concepto fundamental a la energía y su principio de conservación.

La termodinámica es una disciplina de gran sencillez y elegancia, se funda en principios concretos, sobre ellos se desarrollan razonamientos lógicos, que justifican teóricamente la mayor parte de las leyes de los fenómenos químicos. La validez de esta ciencia es independiente de cualquier modelo o teoría, como es la teoría molecular sobre la naturaleza de la materia y por consiguiente, cualquier variación en las ideas y teorías actuales, no debe afectar la validez de los resultados logrados con la termodinámica. Así lo afirmó A. Einstein:

*«Una teoría es más grandiosa cuanto mayor es la simplicidad de sus premisas y más extensa es el área de su aplicación. Ésta es la razón fundamental de la profunda impresión que me causa la termodinámica. Es la única teoría física de contenido universal respecto a la cual estoy convencido de que dentro de la estructura de aplicación de sus conceptos básicos, nunca será destruida».*

Sin embargo, la termodinámica moderna tiende a penetrar en la naturaleza del mundo molecular y se desarrolla junto con la teoría que explica el mundo microscópico, y por esto, aunque esta ciencia puede estudiarse al margen de estas ideas, no se mantiene aislada, al contrario, interpreta sus magnitudes con una base molecular. La aplicación de las leyes de la termodinámica en la química dio origen a la termoquímica. Esta ciencia se encarga de estudiar las características

energéticas de un proceso físico o químico, relacionándolos directamente con los cambios que ocurren a nivel molecular.

Actualmente, la estructura molecular y la energía son los conceptos más importantes y por lo tanto fundamentales en la química moderna; hay una relación íntima entre ellas, porque la energía asociada con una molécula depende de los átomos, ángulos y longitudes de enlace que forman la estructura molecular. Una de las propiedades que ayuda a comprender la relación energía-estructura es la entalpía de formación, por lo tanto, el conocer esta función termoquímica para cualquier sustancia es de gran valor científico. Así mismo es una propiedad muy usada en otras ramas de la ciencia, por ejemplo, al conocer el valor de la entalpía de formación de las sustancias involucradas en una reacción se puede calcular la cantidad de energía liberada o absorbida en dicho proceso; asimismo es una herramienta necesaria para calcular otras funciones termodinámicas y para evaluar la estabilidad relativa de una molécula.

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

Por lo tanto, los resultados de los estudios calorimétricos son de suma importancia ya que al conocer los cambios de energía involucrados en procesos físicos y químicos, se obtiene información valiosa, como la relación energía-estructura, la estabilidad relativa, las energías de enlace, la energía de disociación, entre otras, las cuales son propiedades fundamentales en el desarrollo de la investigación científica.

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

Los métodos calorimétricos permiten determinar las entalpías de algún fenómeno físico o de alguna reacción química. Existen varios tipos de calorímetros que se emplean según los procesos específicos estudiados, en algunos de ellos se miden directamente la energía en forma de calor absorbida o producida en el proceso y en muchos otros se miden más bien los cambios de temperatura producidos. Una de estas técnicas es la calorimetría de combustión y a pesar que es una técnica muy precisa para la determinación de la energía de combustión, su uso a nivel mundial ha decrecido, a tal punto que algunos autores mencionan que el ocaso de esta técnica se aproxima. Sin embargo, este presagio no se cumplirá debido a la precisión, la exactitud, la utilidad y la elegancia de la técnica.

Las técnicas enfocadas en la determinación experimental de la entalpía de vaporización o sublimación se han diversificado en los últimos años, ya sea por medio de mediciones calorimétricas directas o usando una propiedad que sea directamente proporcional a la presión de vapor. Una de estas técnicas es la termogravimetría.

Sin embargo, es común que surja controversia acerca de la aplicabilidad de cualquier técnica o sobre los detalles experimentales de ella, y la termogravimetría no ha sido la excepción.

Desde hace dos décadas la química computacional tomó relevancia en el cálculo de las propiedades termoquímicas de la fase gaseosa, y aunque al principio, algunos termoquímicos experimentales dudaban sobre la confiabilidad de estos cálculos, en algunos casos justificada por desacuerdos entre los valores experimentales y teóricos, en la actualidad, los cálculos de química cuántica son altamente confiables y son valiosísimos en la determinación de propiedades termodinámicas en la fase gaseosa.

Los cálculos de química cuántica y las técnicas experimentales conforman una herramienta muy útil para la investigación científica actual.

«Ninguno de nosotros es tan bueno como todos nosotros juntos»

Ray Kroc

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo general

Realizar un estudio sobre las propiedades termodinámicas de derivados de una familia de difenil disulfuros sustituidos con grupos nitro, amino y metilo, y de una familia de difenil sulfuros sustituidos con grupos hidroxilo, amino y tiol, con el fin de establecer una relación entre dichas propiedades y su estructura molecular.

### 2.2 Objetivos específicos

1. Determinar la pureza, la entalpía de fusión, la temperatura de fusión y la capacidad calorífica a presión constante de las fases sólida y líquida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) de una familia de difenil disulfuros y difenil sulfuros.
2. Determinar experimentalmente la energía de combustión específica estándar de las dos familias de compuestos azufrados usando un calorímetro de combustión de bomba rotatoria, y derivar a partir de ella la energía de combustión molar estándar, la entalpía de combustión molar estándar y la entalpía molar de formación molar estándar en fase condensada.
3. Probar la validez y determinar la precisión de la termogravimetría para determinar entalpías de sublimación y vaporización bajo un régimen isotérmico y dinámico, y medir la entalpía de vaporización o sublimación de los disulfuros y sulfuros estudiados en este trabajo usando esta técnica.
4. Establecer una ruta termodinámica adecuada para calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K. Y a partir de ésta y junto con la entalpía de formación de la fase condensada obtener la entalpía de formación de la fase gaseosa.
5. Explicar las propiedades termodinámicas obtenidas en términos de interacciones intramoleculares y estructura molecular.

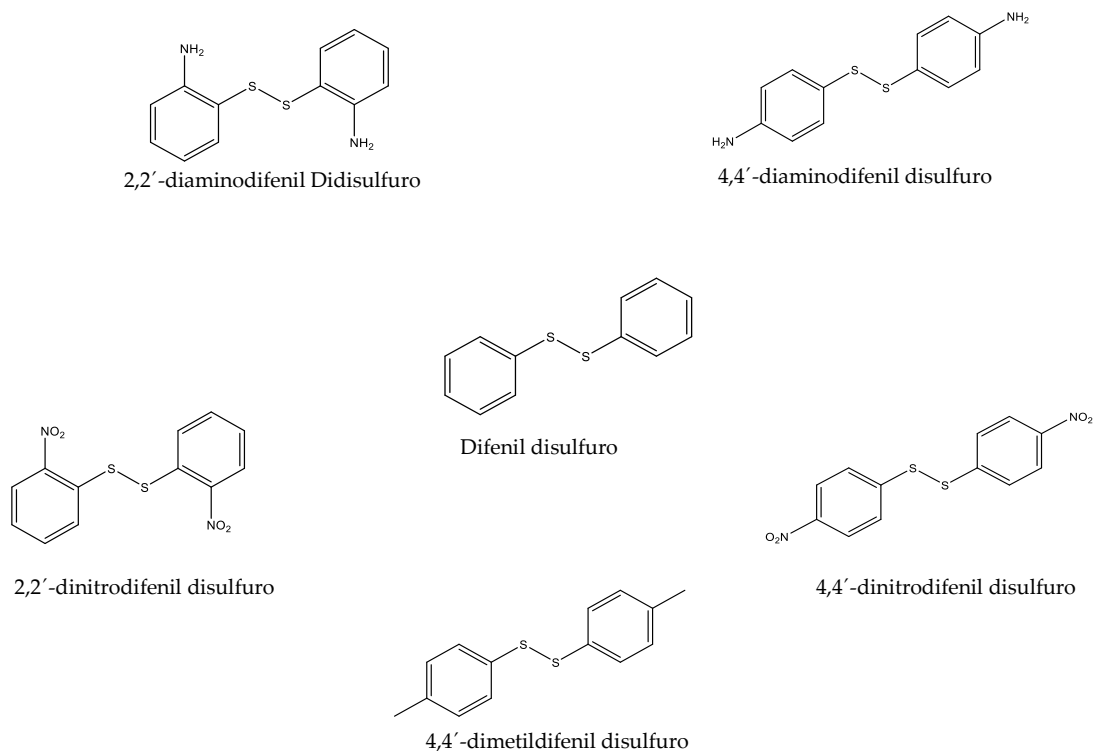
### 3. ANTECEDENTES

Los compuestos orgánicos con azufre constituyen un grupo importante de compuestos químicos de utilidad en la industria de los colorantes, los fármacos y los detergentes. Un grupo de compuestos azufrados particularmente importante son los disulfuros que tienen estructura general R-S-S-R' donde R y R' son grupos alquilo o arilo. La importancia de los disulfuros se debe a la presencia del enlace S-S y aunque estructuralmente son semejantes al enlace O-O de los peróxidos, químicamente son muy diferentes. Las reacciones de los disulfuros juegan un papel fundamental en sistemas biológicos debido a la presencia de este enlace, por ejemplo, en las proteínas el enlace disulfuro es uno de los principales factores que determinan su estructura y su función biológica. Este grupo de compuestos encuentra aplicaciones en diversas áreas, por ejemplo, en la industria química, los aril disulfuros se usan en la recuperación de goma de látex [1,2], en presencia de tiofeno orgánico mejora el proceso de desvulcanización [3], se usan como agentes para disolver azufre durante el proceso de producción de gas ácido [4] y en la industria de los polímeros se usan como retardantes de flama ya que interrumpen o retrasan el proceso de combustión de varios polímeros [5]. En química orgánica se usan para sintetizar de tiocarbamatos y sulfenilindoles [6] los cuales son estructuras con importancia biológica y farmacéutica en el tratamiento de enfermedades del corazón, alergias, cáncer, VIH y obesidad [7] y recientemente se ha descubierto que algunos aril disulfuros presentan actividad contra leishmaniasis [8].

Hasta el día de hoy no existen suficientes estudios sobre las propiedades termodinámicas de estos compuestos, como entalpías de cambios de fase, entalpías de formación o capacidades caloríficas, a pesar de que tienen muchas aplicaciones en diversas áreas como se mencionó anteriormente. Solamente Mackle *et al.* [9] en 1962 reportaron la entalpía de formación del difenil disulfuro obtenida experimentalmente mediante calorimetría de combustión y las entalpías de vaporización y fusión obtenidas a través de métodos de estimación.

El presente trabajo no solo contribuye a resolver esta situación, sino que, además de obtener los datos de las propiedades termodinámicas, se busca asociar estos datos a la estructura molecular de cada una de ellas, es decir, relacionarlas con la posible presencia de interacciones inter e intramoleculares y establecer relaciones energía estructura de algunos grupos funcionales en este tipo de compuestos azufrados.

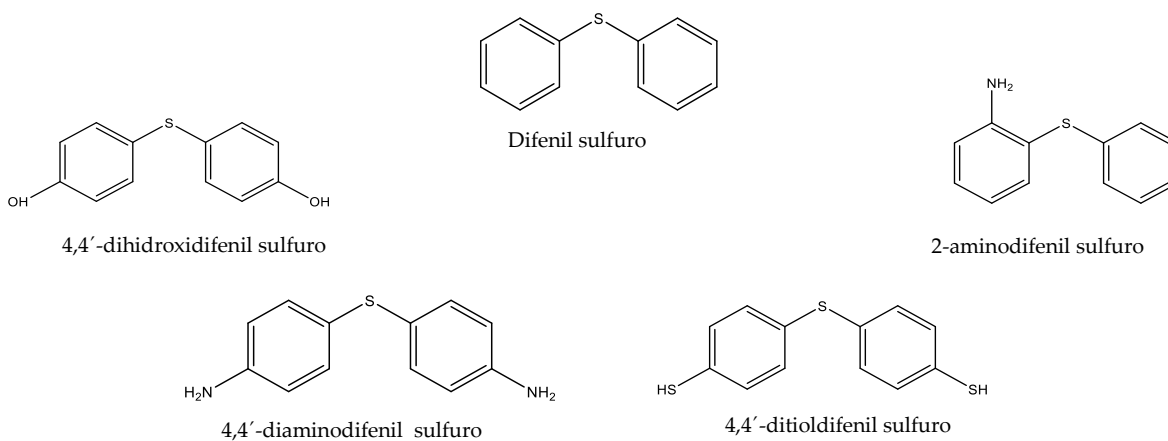
Los compuestos analizados en este trabajo se dividen en dos familias y se muestran en las figuras 1 y 2. En la primera, se incluyen seis disulfuros orgánicos sustituidos con grupos nitro, amino y metilo en posiciones dos y cuatro; la segunda incluye cuatro sulfuros orgánicos sustituidos con grupos hidroxilo, amino y tiol en la posición cuatro de cada anillo aromático y un quinto disulfuro sustituido con un grupo amino en la posición dos. Para la primera familia se relacionan las propiedades termodinámicas con las posiciones dos y cuatro de los grupos amino y nitro. También se estudian los efectos energéticos debido a la inserción de los grupos amino, nitro y metilo en la posición cuatro.



**Figura 1.** Estructura molecular de los difenil disulfuros.

En la segunda familia de compuestos se analizan los efectos energéticos debido a la inserción de un grupo hidroxilo, amino o tiol en la posición cuatro de la estructura del difenil sulfuro (figura 2). También se realiza el análisis debido a la presencia de un solo grupo amino pero en la posición dos del difenil sulfuro.

Finalmente se realiza la comparación energética de las estructuras de difenil disulfuro y del difenil sulfuro, cuya diferencia estructural es un enlace S-S y se asocia un valor para este enlace.



**Figura 2.** Estructura molecular de los difenil sulfuros.

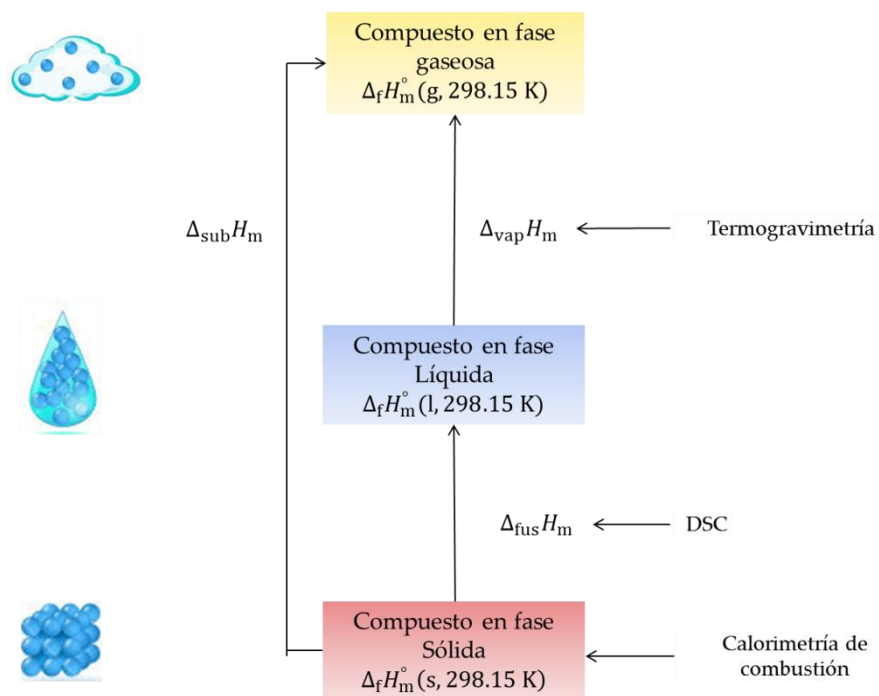
Para estudiar los efectos energéticos debidos a un grupo o a algún sustituyente es necesario estudiar a la molécula en estado gaseoso, de esta manera, se eliminan: a) las interacciones propias de su red cristalina, b) las interacciones intermoleculares en fase líquida y c) las interacciones debidas a la solvatación con algún disolvente.

La propiedad termodinámica que es útil para realizar este análisis es la entalpía de formación, por lo tanto, para obtenerla, en termoquímica usualmente se sigue el esquema de la figura 3.

La calorimetría de combustión es la técnica más usada para obtener la entalpía de formación de la fase condensada con alta precisión.

Los métodos para determinar la entalpía de sublimación y vaporización se dividen en dos clases: los métodos calorimétricos directos e indirectos. Los primeros evalúan la entalpía de cambio de sublimación o vaporización a temperatura constante. Los segundos, se basan en la dependencia de la presión de vapor con la temperatura. Dentro del segundo grupo figura la termogravimetría.

La termogravimetría es una técnica experimental muy precisa que mide los cambios de la masa como función de la temperatura. Gracias al desarrollo tecnológico, en los últimos años se desarrollaron algunos procedimientos experimentales para determinar presiones de vapor y entalpías de sublimación y vaporización en condiciones isotérmicas y no isotérmicas. Sin embargo, en años recientes surgió una controversia sobre si ésta técnica es adecuada para determinar las presiones de vapor y las entalpías de los cambios de fase mencionados anteriormente.



**Figura 3.** Técnicas experimentales y su aplicación para el estudio termodinámico de una sustancia.

Con el fin de llevar a cabo el estudio termodinámico, se usaron las siguientes técnicas experimentales: calorimetría diferencial de barrido, calorimetría de combustión y termogravimetría. A continuación se describen algunos puntos sobre éstas.

### 3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El desarrollo científico ha permitido la síntesis de nuevos materiales que tienen aplicaciones tecnológicas potenciales, de los cuales es de primordial interés el conocimiento de la estabilidad térmica y la caracterización completa de sus transiciones de fase. La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica que se ha consolidado como una herramienta muy importante en el campo de la caracterización térmica de materiales debido a su sensibilidad elevada y a su análisis rápido. Con esta técnica se mide la diferencia en la cantidad de energía en forma de calor entre la muestra y un material de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un calentamiento. Como resultado se obtienen gráficos del flujo de energía en forma de calor como función de la temperatura o el tiempo, los cuales pueden ser: a) curvas en forma de picos cuyo máximo o mínimo corresponde a un proceso endotérmico o exotérmico respectivamente, b) cambios en la pendiente o c) discontinuidades de la línea de flujo de energía en forma de calor. Cada una de estas señales se asocia con algún evento térmico del material analizado.

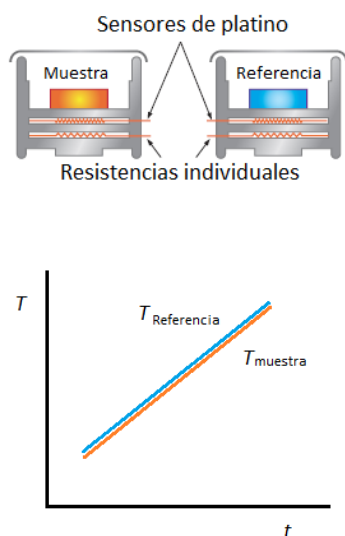
El funcionamiento de los calorímetros diferenciales de barrido puede basarse en tres principios: a) compensación de potencia, b) flujo de calor y c) flujo modulado. A continuación se describe el funcionamiento de los dos primeros.

**a) DSC de compensación de potencia:** En este tipo de sistemas se mide la potencia que hay que aportar o retirar del sistema para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura en cada instante. Cada portaceldas cuenta con dos resistencias, un par de ellas asegura que las temperaturas de la muestra y de la referencia se puedan incrementar a velocidad controlada, mientras que el otro par controla que la potencia de entrada en el sistema sea la necesaria para compensar cualquier efecto exotérmico o endotérmico en la muestra, consiguiendo de este modo que ambas temperaturas se mantengan idénticas en todo el intervalo de calentamiento (figura 4). En caso de presentarse un fenómeno endotérmico o exotérmico, la potencia de entrada es proporcional a la diferencia de temperatura y se registra en función de la temperatura de referencia o el tiempo, visualizándose como una desviación de la línea de base. Finalmente, la integral en el tiempo sobre la potencia de entrada está relacionada con la energía en forma de calor del fenómeno presentado. Estas desviaciones de la línea de base, tanto en la dirección exotérmica como endotérmica, dependen de la energía que se suministra a la muestra respecto a la referencia.

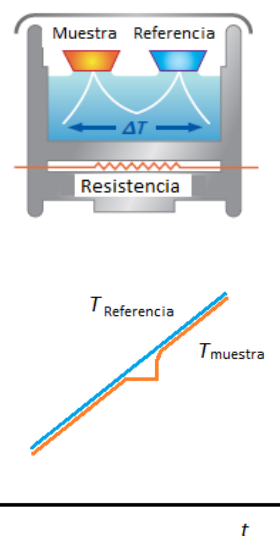
**b) DSC de flujo de calor:** Si una muestra y una referencia inerte se calientan a una velocidad conocida en un ambiente controlado, el incremento de la temperatura en la muestra y en la

referencia será el mismo siempre y cuando no se lleve a cabo un cambio físico o químico en la celda de la muestra, por lo tanto, la diferencia de temperatura es cero ( $\Delta T = 0$ ).

Si ocurre algún cambio en la muestra, su temperatura cambia y se genera una señal diferencial de temperatura ( $\Delta T \neq 0$ ), la cual es proporcional a la diferencia entre las velocidades de flujo de calor entre la muestra y la referencia. La figura 5 muestra un esquema de una celda de DSC de flujo de calor.



**Figura 4.** Esquema de un DSC de potencia compensada y la gráfica donde se muestra que la temperatura de la muestra y la referencia son iguales a cada instante. (Por motivos ilustrativos, las dos líneas están separadas, sin embargo, en realidad están superpuestas.)



**Figura 5.** Esquema de un DSC de flujo de calor y la gráfica donde se muestra que la temperatura de la muestra y la referencia pueden ser diferentes cuando se presenta un evento térmico. (Por motivos ilustrativos, las dos líneas están separadas, sin embargo, en realidad están superpuestas.)

La calibración de este tipo de instrumentos es un requisito fundamental, previo a la medición de alguna propiedad de un material. Para esta tarea es necesario considerar que las condiciones experimentales de la calibración y la medición deben coincidir tan estrechamente como sea posible: no sólo la cantidad de energía a medir debe ser similar, sino también el entorno; la cinética del experimento y el intervalo de temperatura (o la temperatura de un proceso isotérmico) deben estar lo más cerca como sea posible en los dos experimentos de calibración y de medición.

Los parámetros que se deben calibrar en un DSC son la temperatura y el flujo de energía en forma de calor; para ello se usan materiales de referencia como los que se muestran en la tabla 1. Estos materiales cumplen los requisitos de tener pureza elevada, valores de entalpía y temperatura de fusión perfectamente conocidos, de que son químicamente estables y de que no son higroscópicos ni volátiles.

**Tabla 1.** Materiales de referencia empleados para calibrar un equipo DSC [10].

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

Para conocer la relación entre la respuesta del equipo y los valores fusión de estos materiales de referencia se debe obtener una constante calibración  $k$ , la cual puede calcularse usando la ecuación 1:

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

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

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica con la que se pueden determinar con gran exactitud diversas magnitudes (como temperaturas y entalpías asociadas a cambios de fase, entalpías de reacción, capacidad calorífica, pureza) y estudiar cinéticas de reacción. De todas estas aplicaciones, las que son de interés en este trabajo son la determinación de la pureza, la temperatura y la entalpía de fusión y la capacidad calorífica. A continuación se describen los fundamentos teóricos relacionados con la medición de estas magnitudes.

## 3.2 Medición de pureza por DSC

### 3.2.1 Descenso de la temperatura de congelación

Supóngase que se tiene una disolución formada por un disolvente A y un soluto B. La condición de equilibrio en la temperatura de fusión a la presión estándar ( $p=1$  bar) es aquella en la que los potenciales químicos del sólido A puro y de A en la disolución son iguales, es decir:

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

donde  $\mu_{A(l)}^*$  es el potencial químico del líquido A puro y  $a_A$  es la actividad de A en la disolución. Igualando  $\mu_{A(s)}^*$  con  $\mu_{A(\text{dis})}^*$  en la temperatura de fusión estándar de la disolución  $T_{\text{fus}}$ , se obtiene la ecuación 3.

$$\mu_{A(s)}^*(T_{\text{fus}}, p) = \mu_{A(l)}^*(T_{\text{fus}}, p) + RT_{\text{fus}} \ln a_A \quad (3)$$

Despejando de la ecuación 3 ( $\ln a_A$ ) y recordando que el potencial químico de una sustancia  $\mu^*$  pura es igual a la energía de Gibbs molar  $G_m^*$  se obtiene la ecuación 4:

$$\ln a_A = \frac{G_{m,A(s)}^* - G_{m,A(l)}^*}{RT_{\text{fus}}} = -\frac{\Delta_{\text{fus}} G_{m,A}(T_{\text{fus}})}{RT_{\text{fus}}} \quad (4)$$

donde  $\Delta_{\text{fus}} G_{m,A}$  es la energía de Gibbs de fusión de A. Ahora, si se considera que la actividad de  $a_A$  es función de  $T_{\text{fus}}$ , la variación de  $\ln a_A$  respecto a la  $T_{\text{fus}}$  a presión constante, viene expresada por la ecuación 5, donde se usaron las relaciones termodinámicas  $\frac{d\Delta_{\text{fus}} G}{dT} = -\Delta_{\text{fus}} S$  y  $\Delta_{\text{fus}} G = \Delta_{\text{fus}} H - T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} S$ , donde  $\Delta_{\text{fus}} H$  y  $\Delta_{\text{fus}} S$  son la entalpía y entropía de fusión respectivamente.

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{\text{fus}}}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta_{\text{fus}} G_{m,A}}{RT_{\text{fus}}}\right)_p \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{\text{fus}}}\right)_p = \frac{T_{\text{fus}} \Delta_{\text{fus}} S_{m,A} + \Delta_{\text{fus}} G_{m,A}}{R T_{\text{fus}}^2} \quad (6)$$

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

Considerando la integral definida de la ecuación 7, donde el estado 1 es la sustancia pura A, es decir:  $T_{\text{fus},1} = T_{\text{fus}}^*$ , y  $a_{A,1} = 1$  donde  $T_{\text{fus}}^*$  es la temperatura de fusión del compuesto puro; y sea el estado 2 un estado genérico cualquiera es decir,  $a_{A,2} = a_A$  y  $T_{\text{fus},2} = T_{\text{fus}}$ , se obtiene la ecuación 9:

$$\ln \frac{a_{A,2}}{a_{A,1}} = \int_1^2 \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}{R T_{\text{fus}}^2} dT_{\text{fus}} \quad (8)$$

$$\ln a_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}{R} \left(\frac{T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*}{T_{\text{fus}}^* \cdot T_{\text{fus}}}\right) \quad (9)$$

La actividad  $a_A$  puede expresarse como  $a_A = \gamma_A x_A$ , donde  $\gamma_A$  y  $x_A$  son el coeficiente de actividad y la fracción molar respectivamente. Si existe en la disolución un soluto único B que no se encuentra disociado, entonces se debe cumplir que  $x_A = 1 - x_B$ , y utilizando propiedades de los logaritmos se tiene que:

$$\ln \gamma_A x_A = \ln \gamma_A + \ln x_A = \ln \gamma_A + \ln (1 - x_B) \quad (10)$$

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

$$\ln(1-x_B) = -x_B - \frac{x_B^2}{2} - \dots \quad (11)$$

Las teorías mecano-estadísticas [11] de las disoluciones y los datos experimentales demuestran que se puede desarrollar  $\ln \gamma_A$  en serie de la siguiente forma:

$$\ln \gamma_A = B_2 x_B^2 + B_3 x_B^3 + \dots \quad (12)$$

Donde los coeficientes  $B_2$  y  $B_3, \dots$  son funciones de  $T$  y  $P$ . Sustituyendo las series 11 y 12 en la ecuación 10 se obtiene la ecuación 13:

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B + \left(B_2 - \frac{1}{2}\right) x_B^2 + \dots \quad (13)$$

Particularizando el caso de disoluciones ideales,  $x_B$  es muy pequeño, y los términos  $x_B^2$  y potencias de orden superior en la ecuación 13 son despreciables frente al término  $-x_B$ . Por lo tanto:

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B \quad \text{disolución diluida ideal} \quad (14)$$

Para una disolución muy diluida, la variación  $T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*$  será muy pequeña y  $T$  variará muy poco en la integración de la ecuación 8. Por lo tanto, la magnitud de  $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}$  solo variará ligeramente y en una muy buena aproximación, es posible considerarla como constante. Bajo esta consideración y sustituyendo la ecuación 14 en la ecuación 9 se obtiene:

$$-x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}{R} \left( \frac{T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*}{T_{\text{fus}}^* \cdot T_{\text{fus}}} \right) \quad (15)$$

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

$$\Delta_{\text{fus}} T \equiv T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^* \quad (16)$$

Como  $T_{\text{fus}}$  es muy próximo a  $T_{\text{fus}}^*$ , se puede sustituir  $T_{\text{fus}} \cdot T_{\text{fus}}^*$  en la ecuación 15 por  $(T_{\text{fus}}^*)^2$  sin cometer error apreciable para disoluciones diluidas ideales, por lo tanto la ecuación 15 queda como:

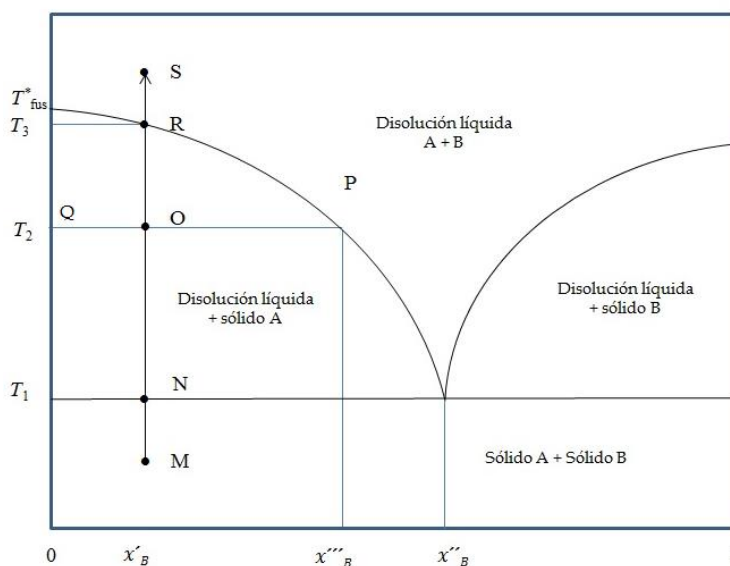
$$\Delta T_{\text{fus}} = - \frac{x_B R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}} \quad (17)$$

O de manera explícita:

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{x_B R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}} \quad (18)$$

### 3.2.2 Equilibrio sólido-líquido en sistemas de dos componentes: sistema eutéctico simple

Cuando se calienta una sustancia A que contiene una fracción de impurezas de una sustancia B y se cumple que las dos sustancias son miscibles en la fase líquida y completamente inmiscibles en la fase sólida (es decir, forman un sistema eutéctico simple), se puede estudiar su comportamiento por medio de un diagrama de fases sólido-líquido de dos componentes de la temperatura contra la fracción molar (figura 6).



**Figura 6.** Diagrama de fases sólido líquido de composición vs temperatura cuando existe miscibilidad total en la fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida [12].

En la figura 6, supóngase que una muestra sólida de composición  $x'_B$  se calienta, partimos del punto M, donde se tendrá al sólido A y al sólido B. Llegando al punto N se inicia el proceso de fusión, el primer líquido que se forma tendrá una composición  $x''_B$  y un sólido de A, la temperatura se mantendrá en el punto N hasta que se haya fundido todo B junto con una cantidad suficiente de A para formar una disolución de composición eutéctica. A continuación si se sigue con el calentamiento, el sólido A restante se funde a lo largo del intervalo de temperaturas desde  $T_1$  hasta  $T_3$ . Para un punto O a la temperatura  $T_2$  que se encuentre entre  $T_1$  y  $T_3$ , se tiene un equilibrio entre una disolución cuya composición viene dada por el punto P como  $x'''_B$  y el sólido A cuya composición viene dada por el punto Q, es decir,  $x_B = 0$ . Si la temperatura aumenta hasta llegar al punto R a una temperatura  $T_3$ , se tienen en el sistema la última parte del sólido A que se está fundiendo y una disolución de A + B de composición  $x'_B$ , y la temperatura se mantendrá en este punto hasta que todo el sólido A se haya fundido. Finalmente, una vez fundido todo A se llega a un punto S donde se tiene una disolución líquida de A + B.

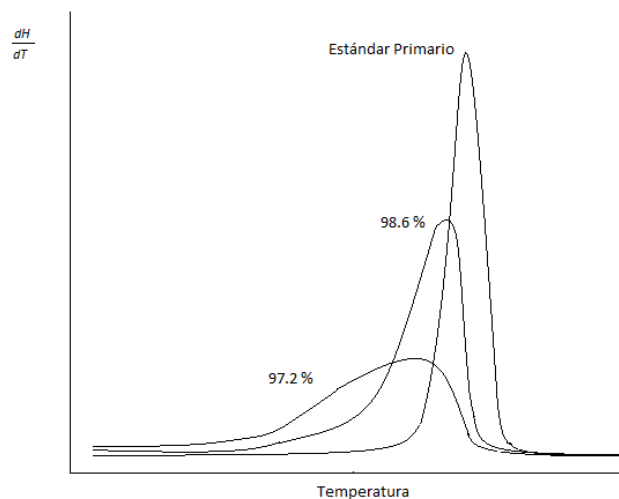
Sólo cuando la muestra de A+B está completamente fundida, es decir,  $T > T_3$ , la fracción molar de B en la disolución líquida es la misma que en la muestra sólida ( $x'_B$ ). El valor de  $x'_B$  es el valor

mínimo que  $x_B$  alcanza en la disolución líquida. A una temperatura  $T_1 < T < T_3$  se cumple que  $x_B > x'_B$ , y la fracción de B que ha sido fundida  $F$  está definida por la ecuación 19, de donde despejando  $x_B$  y sustituyendo en la ecuación 18, se obtiene la ecuación 20, la cual es llamada, ecuación de van't Hoff [13, 14].

$$F = \left( \frac{x'_B}{x_B} \right) \quad (19)$$

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{x'_B R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}} \frac{1}{F} \quad (20)$$

De acuerdo con el argumento anterior, se puede afirmar que la presencia de impurezas en una muestra disminuye su temperatura de fusión respecto a la temperatura de fusión del compuesto puro. Por lo anterior se obtienen termogramas con picos de fusión más anchos y menos intensos con respecto a la curva obtenida para un estándar primario, como se muestra en la figura 7.



**Figura 7.** Efecto de la pureza sobre la endoterma de fusión de ácido benzoico. [15]

Sin embargo, a pesar del gran utilidad de la técnica DSC, ésta presenta algunas limitaciones: el primero es inherente a la derivación de la ecuación de van't Hoff (ecuación 20) ya que es aplicable solo a disoluciones muy diluidas y por lo tanto a muestras relativamente puras, del orden del 98 % [13]. Otra limitación es que solo se cuantifican aquellas impurezas que son insolubles en la fase sólida y, solubles en la fase líquida, es decir, la impureza debe concentrarse en la fase líquida para que el descenso de la temperatura de fusión esté relacionado linealmente con su concentración. En el caso de compuestos puros, la mayoría de las impurezas son lo suficientemente

similares a la fracción más abundante como para ser solubles en la fase líquida, y de acuerdo a Plato y Glasgow [13] las soluciones sólidas ocurren con poca frecuencia en compuestos orgánicos de bajo peso molecular. Hay dos circunstancias que conducen a la formación de soluciones sólidas, la primera de ellas es detectable por DSC, e involucra compuestos con entropías de fusión menores a  $20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , y para las cuales la pureza no puede ser calculada. La segunda, las impurezas cuyas moléculas tiene la misma forma y tamaño que las moléculas del componente mayoritario pueden ajustar en la red cristalina sin distorsión de la misma. Este tipo de cristales no se detectan a través de DSC. Otro tipo de limitaciones son más obvias, por ejemplo, aquellos compuestos que se descompongan cerca de su temperatura de fusión no pueden analizarse mediante esta técnica.

Las desventajas mencionadas anteriormente han provocado que muchos investigadores hayan dejado de confiar en esta técnica como herramienta para determinar la pureza, sin embargo, este procedimiento produce resultados trazables por el Sistema Internacional e incluso el Comité E-37 sobre «Thermal Measurements of the American Society of Testing and Materials» desarrolló un método estándar (ASTM E 928) sobre las mediciones de pureza por DSC, el cual ha sido revisado varias veces [16].

### 3.3 Medición de la capacidad calorífica

La capacidad calorífica se define como la cantidad de energía en forma de calor que se suministra a un cuerpo para incrementar su temperatura una cantidad diferencial como se muestra en la ecuación 21:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (21)$$

Esta propiedad puede interpretarse como la cantidad que indica la dificultad que presenta un material para experimentar cambios de temperatura bajo el suministro de energía en forma de calor: entre más pequeño sea el cambio de temperatura provocado al suministrar energía en forma de calor, mayor será su capacidad calorífica.

Muchas mediciones termodinámicas que involucren cambios de fases se llevan a cabo a temperaturas diferentes de las requeridas en la práctica, por lo tanto, es necesario conocer la capacidad calorífica de las dos fases involucradas. Esta propiedad termodinámica también es indispensable como un parámetro auxiliar para llevar a cabo las correcciones al estado estándar de los datos experimentales obtenidos a través de la calorimetría de combustión.

Se han implementado varios procedimientos para obtener la capacidad calorífica por DSC [17]. Se pueden mencionar, por ejemplo, el procedimiento clásico de los tres pasos, el método absoluto de los dos pasos y el método «step sacan iso». En este trabajo experimental se emplea el segundo de ellos y a continuación se hará una descripción de éste.

### 3.3.1 Método absoluto de los dos pasos

En este método se realiza la calibración del equipo DSC en energía y una calibración en temperatura usando como material de referencia zafiro sintético ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de alta pureza. Con esta calibración se determina un factor de calibración que depende de la temperatura,  $K_{\Phi}(T)$ , que es adimensional. Una vez conocido  $K_{\Phi}(T)$  se realizan dos barridos, un barrido de línea base con el cual se conoce el flujo de energía en forma de calor  $\Phi_0$  y un barrido a la muestra con el cual se registra  $\Phi_{muestra}$ , donde las unidades de ambos flujos son W ó J·s<sup>-1</sup>. Por lo tanto la capacidad calorífica puede ser determinada mediante la ecuación 22:

$$C_{p,muestra} = \frac{K_{\Phi}(T) \cdot (\Phi_{muestra} - \Phi_0) \cdot M}{\beta \cdot m_{muestra}} \quad (22)$$

Donde  $\beta$  es la velocidad media de calentamiento en K·s<sup>-1</sup>,  $M$  es la masa molar de la sustancia analizada en g·mol<sup>-1</sup> y  $m_{muestra}$  es la masa de la muestra empleada en el experimento en g. Por lo tanto, con la aplicación de la ecuación 22 es posible calcular la capacidad calorífica en J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> en un intervalo amplio de temperatura, solo es necesario medir la diferencia de los flujos de energía entre la línea base y la línea de la muestra. Esta técnica se usa para medir la capacidad calorífica tanto de fases sólidas como líquidas con una precisión del 5%. [18]. Las velocidades de calentamiento usuales van desde 5 a 10 K·min<sup>-1</sup>, con atmósfera controlada de un gas inerte, generalmente nitrógeno. La cantidad de muestra debe ser la necesaria como para lograr el mayor contacto con la superficie de la celda; generalmente, la masa oscila entre 5 y 10 mg, incluso, algunos autores recomiendan colocar muestras en forma de pastilla o disco [18, 19], sin embargo, se ha demostrado que muestras de polvos han dado resultados consistentes [18]. Las condiciones experimentales necesarias para la aplicación de esta técnica son que la muestra no sufra descomposición durante el calentamiento y que la masa se mantenga constante durante todo el experimento.

### 3.4 Combustión de compuestos azufrados en bomba rotatoria

Con excepción de ciertos compuestos binarios, (óxidos principalmente), no es factible la medición de la entalpía de formación de un compuesto únicamente a partir de sus elementos. Por lo tanto, es necesario determinar la entalpía de formación a través de una reacción que involucre al compuesto, en la cual las entalpías de formación de los otros reactivos y productos sean perfectamente conocidas. La reacción que ofrece esta característica es la reacción de combustión. Por lo tanto, la calorimetría de combustión es uno de los métodos usados ampliamente para obtener entalpías de formación de compuestos orgánicos y de varios organometálicos [20]. Esta técnica es considerada como la más adecuada para la determinación de entalpías de formación de compuestos en fase condensada y permite determinar la energía de combustión del compuesto con una precisión del orden de 0.02% [21].

A fin de determinar las energías de combustión y formación a partir de mediciones calorimétricas de compuestos orgánicos que contienen C, H, O, N, S o algún halógeno, es necesario tener bien establecidos los estados inicial y final de la reacción de combustión, para ello se han desarrollado calorímetros isoperibólicos de combustión de bomba rotatoria. Típicamente se usan masas de muestra de entre 0.5 a 1.0 g con presiones de oxígeno entre 2.03 a 3.04 MPa y de acuerdo con la práctica termoquímica normal al menos cinco experimentos para obtener la energía de combustión con la precisión mencionada anteriormente. Uno de los problemas más comunes encontrados en la práctica es la ocurrencia de una combustión incompleta. Alcanzar una combustión completa a veces es más un arte que una ciencia.

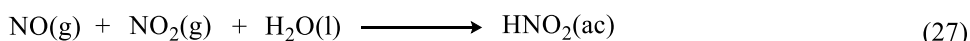
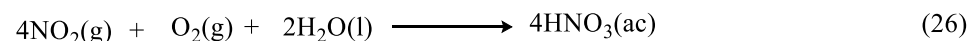
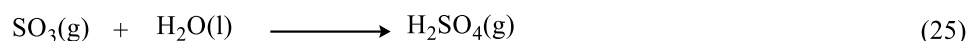
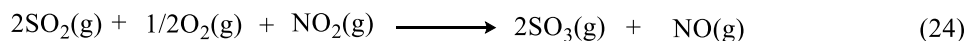
### 3.5 Rotación de la bomba: La conversión cuantitativa del azufre a ion sulfato

Transcurrían la octava década del siglo XIX cuando Berthelot y Matingnon realizaron los primeros experimentos de calorimetría de combustión de compuestos azufrados. Posteriormente, durante los tres primeros decenios del siglo XX Stohmann y Kleber [22], Emery y Benedict [23] y Lonrentz y Sternitzke [24] realizaron los primeros esfuerzos para mejorar la técnica sugerida por Berthelot, sin embargo, no lograron tener resultados satisfactorios ya que todos sus experimentos fueron realizados en bomba estática y no lograron establecer adecuadamente el estado final. El diseño de los calorímetros de bomba rotatoria resolvió muchos problemas ya que por medio de ellos se logró caracterizar adecuadamente el estado final de la reacción de combustión.

El primer calorímetro de combustión con movimiento en la bomba fue diseñado por Popoff y Schirokich [25] en 1933 y once años después en 1944 en la universidad de Lund Smith y Sunner desarrollaron un calorímetro similar para compuestos halogenados. Desde ese entonces hasta la fecha se ha desarrollado la calorimetría de combustión de bomba rotatoria, y en la actualidad, por ejemplo, se tienen los calorímetros de la Universidad de Oporto, en Portugal, del Instituto de Química Física Rocasolano, en España, el de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, el del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, estos dos últimos en México.

Cuando un compuesto azufrado se quema en una atmósfera de oxígeno con alguna cantidad de nitrógeno se forman el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2(\text{g})$ ), trióxido de azufre ( $\text{SO}_3(\text{g})$ ) y los óxidos de nitrógeno: óxido nítrico ( $\text{NO}(\text{g})$ ) y dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2(\text{g})$ ) entre los cuales se establece un equilibrio (reacción 23). La composición de esta mezcla varía lentamente durante y después de la reacción de combustión. Se debe tener entonces un método que favorezca la conversión cuantitativa de azufre al estado hexavalente durante el proceso. Esta conversión puede ser catalizada por óxidos de nitrógeno (reacción 24): si éstos no están presentes la oxidación catalítica de  $\text{SO}_2(\text{g})$  a  $\text{SO}_3(\text{g})$  no ocurre y una cantidad significativa de  $\text{SO}_2(\text{g})$  estará presente en los productos de combustión. Experimentalmente se ha encontrado que si se deja 1 atm de aire en la bomba se tienen aproximadamente 2.6 % molar de  $\text{N}_2(\text{g})$  cuando la presión total es 30 atm de  $\text{O}_2(\text{g})$ . Posteriormente con la agitación de la bomba se favorece la reacción del trióxido de azufre con agua para formar el ácido sulfúrico acuoso (reacción 25). Los óxidos de nitrógeno formados durante la combustión se disuelven en la fase líquida de la bomba para producir ácido nítrico y nitroso (reacción 26 y 27). La

cantidad de ácido nitroso es pequeña y corresponde a una corrección de aproximadamente de 0.4184 J por combustión [26]. La cantidad de óxidos de nitrógeno en la fase gaseosa después de la combustión es insignificante [26]. La cantidad de ácido nítrico es apreciable y aporta generalmente de (20.92 – 62.76) J por combustión. La acidez total de la solución de la bomba es igual a la suma de la cantidad de ácido sulfúrico calculado por estequiometría de la masa inicial del compuesto, y la cantidad de ácido nítrico encontrado. Se ha encontrado que la acidez total está usualmente entre 99.5 y 100 % del valor esperado [26]. La discrepancia entre el valor calculado y el valor esperado se debe probablemente a que alguna cantidad de ácido se consume en el proceso de la combustión, posiblemente por a un ataque corrosivo sobre las partes de la bomba.



El trióxido de azufre producido por la reacción de combustión se disuelve en el líquido de la bomba para formar ácido sulfúrico, sin embargo, la concentración del ácido no será la misma en diferentes partes de la bomba. La entalpía de disolución del ácido sulfúrico es muy grande y no es una función lineal de la concentración, por lo tanto, las variaciones de concentración del ácido en diferentes partes de la bomba puede causar errores significativos a la energía de combustión. Una forma alternativa para superar esta dificultad es el uso de un calorímetro en el que el contenido de la bomba se agita después de la combustión y que permita usar una cantidad suficiente de agua para tener una agitación efectiva.

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

El calorímetro de bomba rotatoria difiere del calorímetro de bomba estática en los dispositivos adicionales para producir la agitación del contenido de la bomba. El movimiento aplicado a la bomba debe ser de tal forma que toda la superficie interna, incluidos los electrodos, sea bañada por la fase líquida. La energía en forma de calor, debido a la fricción es pequeña; experimentalmente se ha encontrado que la energía liberada en este proceso tienen una magnitud del orden de 1.2 J por experimento [26].

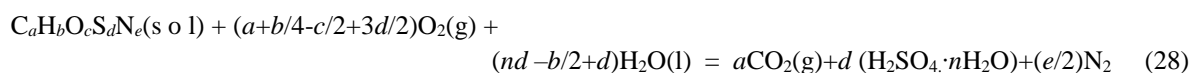
El tiempo que transcurre entre la ignición de la sustancia y el inicio de la rotación debe ser suficientemente largo para asegurar la combustión completa de la sustancia. Se recomienda que el

tiempo de inicio de rotación corresponda a aproximadamente el 60% del total del incremento de temperatura.

### 3.6 Reducción de la energía de combustión al estado estándar: las correcciones de Washburn

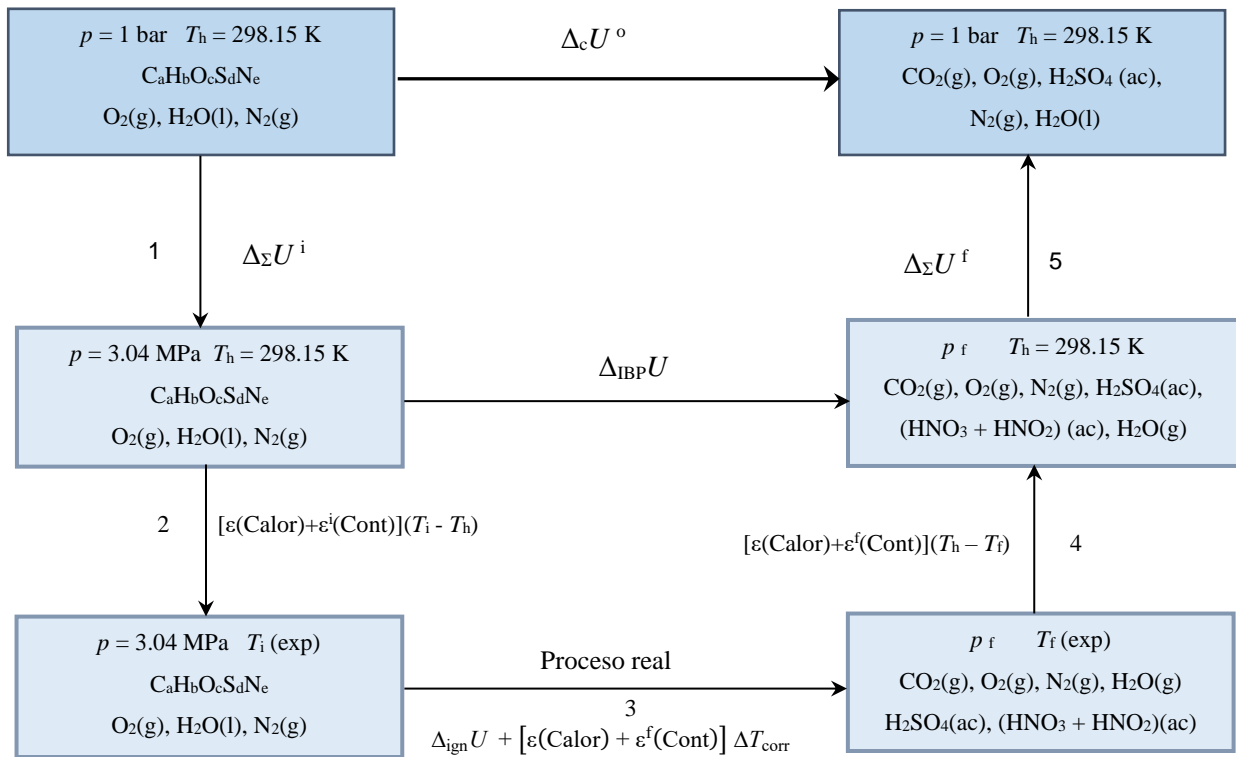
La energía y entalpía de combustión reportadas en la literatura se relacionan con los procesos de combustión idealizados, es decir, los reactivos y los productos se encuentran en su estado estándar y a una temperatura de referencia, generalmente 298.15 K. Sin embargo, en la práctica la reacción de combustión no puede llevarse a cabo en esas condiciones, ya que la combustión completa de una sustancia sólo se lleva a cabo en presencia de oxígeno gaseoso a presiones superiores a 2.5 MPa. Por otro lado, la reacción no se lleva a cabo en condiciones isotérmicas ya que la temperatura de los reactivos y la de los productos es diferente; por lo que es de esperarse que la energía de combustión involucrada en el proceso real difiera de la energía para la reacción de combustión bajo condiciones estándar. Este hecho fue enfatizado por Washburn en 1933 en su artículo llamado «Standard States for Bomb Calorimetry» [27]. A esta serie de cálculos se les denomina «Correcciones de Washburn». En 1953 Hubbard, Scott y Waddington [28] tomaron como base el trabajo hecho por Washburn y desarrollaron una metodología que involucraba a compuestos con átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno, y azufre, dicho tratamiento fue referido a la temperatura de 25 °C.

Experimentalmente, en la bomba calorimétrica se introduce la sustancia a analizar de fórmula general  $C_aH_bO_cS_dN_e$ , oxígeno gaseoso en exceso, nitrógeno gaseoso y agua líquida. Se lleva a cabo la reacción de combustión, la cual produce dióxido de carbono gaseoso, agua líquida y ácido sulfúrico y/o ácido nítrico y trazas de ácido nitroso, dichos ácidos se disuelven en el agua líquida. Las variables que se miden experimentalmente son la masa de cada sustancia que interviene en la reacción de combustión, la presión inicial de la fase gaseosa y el incremento de temperatura del medio que rodea a la bomba. Este incremento se relaciona con la energía liberada en forma de calor del proceso por medio de la constante de calibración del calorímetro. La energía liberada es igual al cambio de energía interna del contenido de la bomba de un estado 1 antes de la reacción a un estado 2 después de la reacción. Al final, la cantidad que se desea conocer es el cambio de energía interna para la reacción de combustión idealizada. Ésta se define como la reacción isotérmica a una temperatura dada  $T_h$  (generalmente  $T_h = 298.15$  K) de una unidad de sustancia en estado estándar con una cantidad de oxígeno gaseoso puro y la cantidad necesaria de agua líquida pura, ambas sustancias en su estado estándar. Como productos se tienen, una cantidad estequiométrica de dióxido de carbono puro, una solución acuosa de ácido sulfúrico y/o una cantidad de nitrógeno gaseoso en su estado estándar, a una concentración determinada. La ecuación general de la reacción es:



Donde  $n=115$ , ya que se ha encontrado que ésta es aproximadamente la proporción de moles de agua respecto a los moles de ácido sulfúrico en los experimentos de bomba rotatoria [26].

La reacción de combustión es considerada tal que si ocurriera en una serie de etapas, una de las cuales es el proceso real de la bomba, y las restantes son rutas teóricas. La ruta termodinámica seguida se representa mejor en la figura 8. El cálculo de la energía de combustión estándar por medio del proceso que a continuación se describe se fundamenta en el principio de que la energía es una función de estado.



**Figura 8.** Ruta teórica planteada para obtener el valor de  $\Delta_c U^\circ$ .

Etapa 1: inicia con el compuesto, el oxígeno gaseoso en exceso, el nitrógeno y el agua, todos en sus estados estándar y a una temperatura  $T_h = 298.15$  K. Todas las sustancias involucradas se colocan dentro de bomba y se establece un equilibrio a 298.15 K. Se tienen entonces tres fases:

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

Etapa 2: consiste en llevar el contenido inicial de la bomba de su estado de equilibrio a  $T_h=298.15$  K a su estado de equilibrio a la temperatura inicial  $T_i$  del proceso real de la bomba.

Etapa 3: Ocurre la reacción real, es decir, la reacción de combustión propiamente dicha, donde el contenido inicial real de la bomba se convierte a su estado final real, la temperatura se incrementa de la temperatura inicial  $T_i$  hasta la temperatura final  $T_f$ . Se tienen entonces dos fases:

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

Etapa 4: el quinto proceso consiste en llevar dicho contenido final de la bomba desde su estado de equilibrio a la temperatura  $T_i$  a su estado de equilibrio a la temperatura  $T_h = 298.15$  K.

Etapa 5: Finalmente, en la sexta etapa los ácidos nítrico y nitroso se descomponen en oxígeno, nitrógeno y agua. El oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno son removidos de la bomba y se llevan individualmente a sus estados estándar a  $T_h = 298.15$  K; el agua y el ácido sulfúrico se remueven de la bomba como una solución acuosa de ácido sulfúrico a una presión de 1 bar y esta solución se ajusta a una concentración determinada para la adición isotérmica o remoción de agua líquida en su estado estándar y a  $T_h = 298.15$  K. Si el compuesto sólo tiene nitrógeno, en lugar de ácido sulfúrico, se remueven de la bomba los ácidos nítrico y nitroso y se llevan al estado estándar a  $T_h = 298.15$  K.

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

Las etapas 2, 3 y 4 constituyen el proceso isotérmico de la bomba (figura 8), el cual es calculado a partir de la ecuación 29. El cambio de energía interna de los procesos 2 y 7 incluyen los cálculos a los que se llama las correcciones de Washburn. La suma de las etapas 1, 5 y el proceso isotérmico de la bomba da la cantidad deseada,  $\Delta_c U^\circ$ , como lo muestra la ecuación 30.

$$\Delta_{IBP}U = \varepsilon(\text{Calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \varepsilon^i(\text{Cont})(T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{Cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta_{\text{ign}}U \quad (29)$$

$$m\Delta_c U^\circ(T_h = 298.15 \text{ K}) = \Delta_{IBP}U + \Delta_\varepsilon U^i + \Delta_\varepsilon U^f = \Delta_{IBP}U + \Delta_\varepsilon U \quad (30)$$

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

Del valor obtenido con la ecuación 30 sólo falta descontar la contribución energética de los materiales que fueron usados como auxiliares (algodón, polietileno, ácido benzoico, vaselina, etc.) Para el caso de los compuestos que contengan nitrógeno se debe considerar la contribución por la

energía de descomposición del ácido nítrico. Por lo tanto la ecuación 30 se transforma en la ecuación 31.

$$m\Delta_{cu}^{\circ}(298.15\text{ K}) = \Delta_{IBP}U + \Delta_{\Sigma}U - m\Delta_{cu}^{\circ}(\text{algodón}) - m\Delta_{cu}^{\circ}(\text{polietileno}) \\ - m\Delta_{cu}^{\circ}(\text{ácido benzoico}) - m\Delta_{cu}^{\circ}(\text{parafina}) + \Delta_{dec}U^{\circ}(\text{HNO}_3) \quad (31)$$

En el análisis se presentan todas las correcciones que se aplican a los datos experimentales; correcciones calorimétricas, termoquímicas y por supuesto las de Washburn. Se considera un tratamiento completo y riguroso de todas las variables y factores involucrados, donde la única limitante es la precisión alcanzable experimentalmente. El tratamiento consta de 100 pasos, un análisis detallado de cada paso se muestra en el anexo 1.

### 3.7 Medición de entalpías de vaporización o sublimación

La determinación de las entalpías de cambio de fase (vaporización o sublimación) es muy importante en termoquímica ya que son un parámetro necesario para obtener la entalpía de formación de la fase gaseosa de un compuesto; además, las entalpías de sublimación y vaporización proporcionan información acerca de las interacciones intermoleculares de la fase cristalina y de la fase líquida, respectivamente. Las técnicas experimentales para la determinación de las entalpías de sublimación o vaporización implican la medición directa o indirecta de la energía asociada al cambio de fase, los métodos calorimétricos directos de mayor relevancia son aquellos que usan calorímetros adiabáticos o de conducción [29-37]. Las técnicas indirectas generalmente miden la presión de vapor o una propiedad que esté relacionada directamente con ésta y que sea función de la temperatura. Una vez que se conoce esta correlación, la entalpía de cambio de fase puede ser determinada mediante la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

$$\ln p = C - \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (32)$$

Donde  $p$  es la presión de vapor,  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura y  $\Delta_{cr,l}^g H_m$  es la entalpía de sublimación o vaporización. Entre los métodos más confiables para medir la presión de vapor de sustancias sólidas están las técnicas de torsión, efusión de Knudsen, transpiración o técnicas de saturación de gas [38-42]; para el caso de las sustancias líquidas la presión de vapor puede ser determinada por el método isotenoscópico [43] o por celdas de presión por DSC [44]. Sin embargo, actualmente la termogravimetría se ha convertido en una técnica muy recurrente para la determinación de entalpías de sublimación y vaporización de diversos tipos de compuestos, por ejemplo, compuestos orgánicos [45-52], metallocenos [53], líquidos iónicos [54], etc., debido a la

sencillez de la técnica, a la rapidez con que se realizan los experimentos y a la poca cantidad de sustancia que se utiliza en comparación con los métodos tradicionales.

### 3.8 Termogravimetría

#### 3.8.1 La ecuación de Langmuir

La determinación de las entalpías de sublimación o vaporización se fundamenta en la teoría cinética de los gases. Irving Langmuir en 1913 [55] se valió de los resultados de aquella teoría para obtener una ecuación que relaciona la presión de vapor  $p$  con la velocidad de pérdida de masa  $dm/dt$ . Langmuir usó los resultados de la distribución de velocidades moleculares para calcular la frecuencia de colisiones de moléculas contra una pared  $dN/dt$  y propuso que esta frecuencia es proporcional al área de la pared  $A$ ,  $1/4$  de la velocidad molecular promedio  $\langle v \rangle$  y al número de moléculas  $N$  por unidad de volumen  $V$ , es decir:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha A \frac{\langle v \rangle N}{4V} \quad (33)$$

Donde  $\alpha$  es un factor de proporcionalidad, el cual, posteriormente fue llamado coeficiente de vaporización. De acuerdo con los resultados de la distribución de velocidades moleculares se conoce que la  $\langle v \rangle$  está descrita por la ecuación:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (34)$$

La frecuencia de colisiones  $dN/dt$  puede expresarse en términos de masa como  $\frac{dN}{dt} = \frac{1}{M} \frac{dm}{dt}$  y como se trata de un gas ideal, el cociente  $N/V$  es igual a  $p/RT$ . Por lo tanto, bajo estas consideraciones es posible obtener la ecuación 35:

$$\frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = p\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (35)$$

La ecuación 35 relaciona entonces la presión de vapor con la velocidad con la cual las moléculas en fase gaseosa chocan contra una pared, es decir, dicha velocidad puede interpretarse como la velocidad a la cual las moléculas de la sustancia condensada se evaporan en el vacío. El coeficiente de vaporización  $\alpha$  será igual a la unidad bajo condiciones de vacío. La ecuación 35 es llamada ecuación de Langmuir y ha sido utilizada para determinar presiones de vapor de compuestos orgánicos sólidos bajo condiciones isotérmicas y con un coeficiente de vaporización igual a la unidad. [56-65].

Sin embargo, Price [66] desarrolló una metodología para derivar valores de presión de vapor a partir de datos termogravimétricos en condiciones dinámicas, y sus resultados tuvieron buena concordancia con presiones de vapor obtenidas por otras técnicas. En su metodología, Price expresó la ecuación 35 de tal manera que la presión de vapor quede en función como un producto de dos términos:

$$p = kv \quad (36)$$

Donde:

$$k = \frac{\sqrt{2\pi R}}{\alpha} \quad (37)$$

$$v = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (38)$$

Para la obtención de las presiones de vapor se sigue la siguiente metodología: primero se determina la pérdida de masa de un material de referencia (experimento de calibración) cuyas presiones de vapor sean conocidas en el mismo intervalo de temperatura en que se analicen los compuestos a estudiar. Es decir, se obtiene  $(dm/dt)$  como función de  $T$ , estos valores se sustituyen en la ecuación 38 para calcular  $v$  a cada valor de  $T$ , y conocidos de la literatura los valores de  $p$  a la misma temperatura  $T$  se grafica  $p$  vs  $v$  obteniéndose una línea recta cuya pendiente corresponderá al valor de  $k$ .

Conocido el valor de  $k$ , se realizan los experimentos de pérdida de masa de los compuestos, estos datos se usan para calcular  $v$  como función de  $T$  a partir de la ecuación 38 y conocido el valor de  $k$  de los experimentos de calibración, se obtiene la presión de vapor  $p$  como función de  $T$ .

Finalmente, por medio de la ecuación de Clausius–Clapeyron se grafica  $\ln p$  contra  $1/T$ , de donde se obtiene una línea recta cuya pendiente corresponde al término  $-(\Delta H_m/R)$ .

A pesar de la versatilidad de este método, ha surgido una controversia respecto al cálculo de las presiones de vapor por medio de mediciones termogravimétricas. Verevkin *et al.* [54] consideraron que el procedimiento sugerido por Price es simple y práctico, sin embargo, señalan que la validez de la aproximación (que consiste en obtener la constante de calibración  $k$  a partir de un material de referencia y posteriormente aplicarla para el estudio de compuestos con diferentes estructuras y volatilidades) debe ser probada cuidadosamente. Además sugiere un estudio extenso sobre el coeficiente de vaporización  $\alpha$ , ya que su valor es cercano a la unidad sólo en condiciones de vacío y para compuestos de baja volatilidad. Verevkin y su grupo de trabajo realizaron mediciones termogravimétricas a partir de las cuales calcularon datos de presión de vapor para hexadecano y compararon sus resultados con aquellos obtenidos por el método de traspiración. Los resultados fueron un tanto sorprendentes, ya que las presiones de vapor obtenidos mediante termogravimetría estaban desplazadas con respecto a los obtenidos por traspiración y que solo los valores de las pendientes de las líneas rectas al graficar ambos conjuntos de datos estaban en buena concordancia. La diferencia en los datos de presión de vapor se atribuyó al valor incorrecto del coeficiente de vaporización  $\alpha$ .

Para no calcular las presiones de vapor y evitar el error debido al coeficiente de vaporización  $\alpha$ , las entalpías de sublimación o vaporización  $\Delta_{cr,l}^g H_m$  pueden obtenerse combinando las ecuaciones de Langmuir y de Clausius-Clapeyron, hasta llegar a la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T^{1/2}\right) = B - \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (39)$$

Donde se expresa en la ecuación 40:

$$B = \ln(\alpha A \sqrt{M/2\pi R}) + C \quad (40)$$

Aquí  $C$  es la constante de integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Así, no es necesario calcular el valor de  $\alpha$ , y por lo tanto, la correlación de la presión de vapor como función de la temperatura no necesita calcularse. De esta forma, un gráfico del  $\ln(dm/dt \cdot T^{1/2})$  vs  $1/T$  genera una línea recta de cuya pendiente es posible obtener la entalpía de vaporización o sublimación.

### 3.8.2 La ecuación de Pieterse y Focke

Como la ecuación de Langmuir es estrictamente válida solo bajo condiciones de vacío, se sugiere una corrección en la que se tenga en cuenta la difusión. Este fenómeno fue estudiado por Niel Pieterse y Walter W. Focke en 2003 [67], ellos sugieren que cuando las mediciones se llevan a cabo a presiones finitas y bajo un flujo de gas, la difusión debe ser considerada. Para ello hicieron las siguientes consideraciones:

1. El gas A generado durante la vaporización o sublimación se comporta como gas ideal.
2. La disolución del gas A en el gas de arrastre B sigue la ley de Raoult.
3. La concentración de A en la superficie es constante.
4. El gas inerte B es insoluble en la muestra sólida o líquida.
5. Se asumen rampas de calentamiento lentas o condiciones isotérmicas
6. Las propiedades físicas de la mezcla del gas A y el gas B son esencialmente las del gas B puro.
7. Las moléculas de A en la fase gaseosa no se asocian.
8. La velocidad de transporte de masa está limitada por un mecanismo de difusión y no por la velocidad de flujo del gas de arrastre B.

En la práctica es común que los estudios termogravimétricos de evaporación o sublimación se hagan en una celda de forma idealmente cilíndrica mantenida a presión constante, la cual contiene a la muestra sólida o líquida A. El gas inerte B, por ejemplo, nitrógeno, fluye sobre la celda y arrastra cualquier molécula de A que emerge de la celda, por lo tanto, es posible asumir un modelo como el de la figura 9.

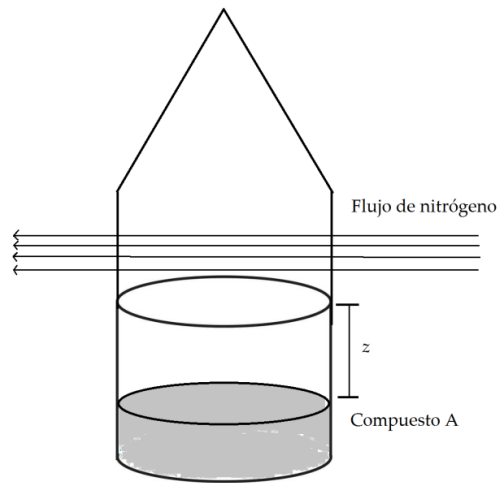


Figura 9. Esquema de una celda termogravimétrica donde se muestra la altura  $z$ .

Usualmente se expresa este flujo de materia en fase gaseosa en términos del coeficiente de transferencia de masa  $k_c$  como se muestra en la ecuación 41:

$$\frac{dn_A}{dt} = k_c A (C_{A,S} - C_{A,\infty}) \quad (41)$$

En la ecuación 41  $n_A$  es la cantidad de sustancia A (mol),  $C_{A,S}$  y  $C_{A,\infty}$  son las concentraciones de A en la superficie y en el infinito respectivamente. El coeficiente de transferencia de masa se expresa en términos de geometría y factores de forma:

$$k_c = D_{AB} \frac{S}{A} \quad (42)$$

En la ecuación 42  $S$  es un factor geométrico de transferencia de masa difusional y  $A$  es la superficie expuesta de la muestra a la vaporización o sublimación y  $D_{AB}$  es el coeficiente de difusión del compuesto A en B ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ), por lo tanto:

$$\frac{dn_A}{dt} = D_{AB} S (C_{A,S} - C_{A,\infty}) \quad (43)$$

Como se asume que el gas formado es un gas ideal,  $C_{A,S}$  se expresa entonces como  $C_{A,S} = p_A / RT$  y que  $C_{A,\infty} = 0$  en el límite superior de la celda (figura 9).

$$\frac{dn_A}{dt} = D_{AB} S \frac{p_A}{RT} \quad (44)$$

Y finalmente es conveniente considerar  $n_A$  en términos de la masa de A  $m_A$ . Por lo tanto la ecuación 44 se transforma en la ecuación 45.

$$\frac{dm_A}{dt} = D_{AB} S \frac{p_A M_A}{RT} \quad (45)$$

La ecuación 45 es la forma general que describe la velocidad de pérdida de masa del compuesto A a presiones finitas cuando la transferencia de masa está limitada por un efecto difusional. Así la transferencia de masa corresponde a una difusión unidimensional a través de la celda a presión finita y bajo condiciones isotérmicas.

Finalmente,  $S$  puede expresarse como en la ecuación 46:

$$S = \frac{A}{z} \quad (46)$$

En la ecuación 46,  $z$  es la altura del cilindro ocupado por el gas (véase figura 9). Por lo tanto, la ecuación 45 se expresa como:

$$\frac{dm_A}{dt} = p_A D_{AB} \frac{M_A A}{zRT} \quad (47)$$

Combinando la ecuación 47 con la ecuación de Clausius-Clapeyron se obtiene la ecuación 48. Con la cual solo se necesita conocer con la suficiente precisión la relación de la velocidad de pérdida de masa como función de la temperatura y un dispositivo termogravimétrico ofrece esta opción.

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = B' - \frac{\Delta_{cr,1}^g H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (48)$$

Donde la constante  $B'$  incluye todos los efectos difusionales y tiene se expresa como en la ecuación 49:

$$B' = \ln(DMS/R) + C \quad (49)$$

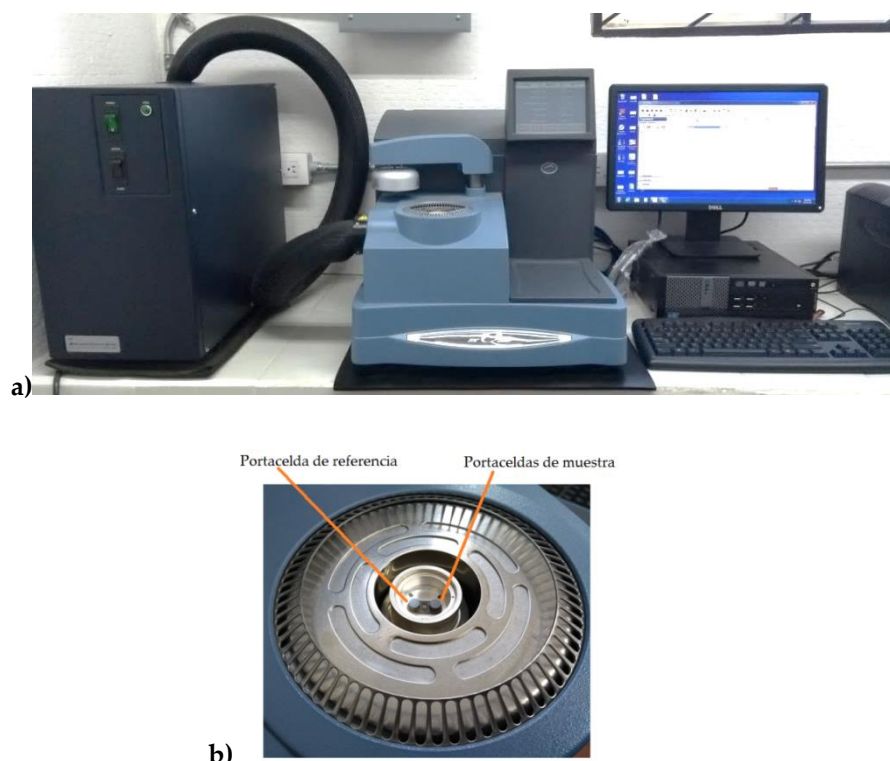
La ecuación 49 es válida para condiciones isotérmicas, sin embargo, es posible aplicarla bajo condiciones dinámicas de temperatura.

Es importante notar que la diferencia entre las ecuaciones 39 y 48 es la raíz cuadrada al término de la temperatura. La ecuación 39 es comúnmente empleada para la determinación de las entalpías de sublimación o vaporización, sin embargo, no se han encontrado reportes que demuestren la aplicabilidad de la ecuación de 48 para el cálculo de las entalpías de sublimación y vaporización mediante mediciones termogravimétricas. Debido a la situación anterior, en este trabajo se planteó el objetivo de demostrar la aplicabilidad de la ecuación 48.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiales y control de pureza

El equipo empleado para las determinaciones de pureza, entalpía y temperatura de fusión fue un DSC Q2000 de la marca TA Instruments (figura 10), que opera bajo el principio de flujo de calor, el cual tiene una precisión en temperatura y en potencia eléctrica de  $\pm 0.01$  K y  $\pm 0.2$   $\mu$ W respectivamente. El sistema de calentamiento puede alcanzar una temperatura de hasta 823.15 K y cuenta con un sistema de enfriamiento RCS 90, el cual permite bajar la temperatura hasta 183.15 K.



**Figura 10.** a) Equipo DSC Q2000 de TA Instruments, b) Detalle de los portaceldas de muestras y referencia.

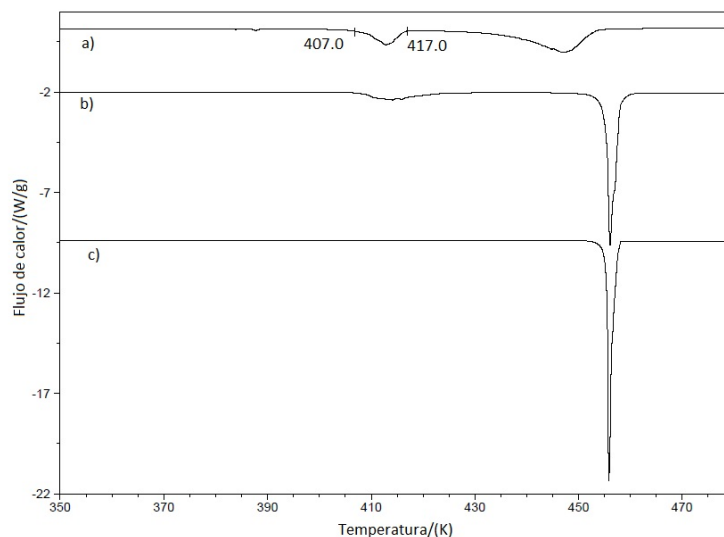
Este equipo fue calibrado usando como material de referencia Indio de alta pureza; para este fin se usó una muestra de dicho material de 1 a 3 mg, la cual fue colocada en una celda de aluminio y sometida a un calentamiento hasta 10 o 20 K por arriba de su temperatura de fusión con el objetivo de fundirla y lograr una distribución homogénea de ella en la celda, a continuación, se deja enfriar para lograr su solidificación. Después se aplica un calentamiento desde 413.15 K hasta 443.15 K a una velocidad de 3 K $\cdot$ min $^{-1}$ . Con este barrido se obtiene una señal de fusión a partir de la cual se obtiene la entalpía de fusión midiendo el área bajo la curva y la temperatura de fusión se calcula a partir del intercepto del gráfico del gráfico de  $1/F$  vs  $T_{fus}$ . Los datos de temperatura y

entalpía de fusión deben ser los más cercanos a aquellos reportados en la tabla 3, con una diferencia menor al 0.5 %, de lo contrario sería necesario volver a realizar un nuevo barrido con este material de referencia.

Las muestras de todos los compuestos estudiados en este trabajo y de otros materiales que se usaron como referencias fueron suministradas por Sigma Aldrich, a excepción del ácido benzoico. Todos ellos son sólidos a temperatura ambiente y presión atmosférica a excepción del difenil sulfuro el cual es líquido y tiene una temperatura de fusión reportada por el fabricante de 233.15 K. Las purezas reportadas por el fabricante (la cuales se muestran en la tabla 2) fueron verificadas por un primer barrido por DSC desde la temperatura ambiente hasta 20 K después de su temperatura de fusión con una velocidad de calentamiento de 5 K·min<sup>-1</sup>.

Después de este primer barrido, fue necesario purificar mediante sublimación al pireno, antraceno y ferroceno. Los compuestos 2,2'-diamino, 4,4'-diamino, 2,2'-dinitro y 4,4'-dinitrodifenil sulfuros y 4,4'-ditioldifenil sulfuro y 2-aminodifenil sulfuro se purificaron por recristalización usando como disolventes una mezcla etanol:acetato de etilo (1:3). Los cristales obtenidos de cada compuesto se trituraron y almacenaron a 323.15 K durante 48 h a fin de eliminar trazas de disolventes que pudieran haber quedado atrapadas en la red cristalina. El resto de los compuestos presentaron purezas mayores al 0.998 y fueron usados sin purificación adicional.

Es de notar que en el primer barrido del 4,4'-dinitrodifenil disulfuro se observó una señal entre (403.15 y 408.15) K correspondiente a un cambio de fase cristalino de un sistema tetragonal a un sistema monoclinico, como ya lo han reportado Ricci [68] y Alber [69]. Después de la primera recristalización la intensidad de esta señal disminuyó considerablemente, por lo que fue necesaria una segunda recristalización, hasta que finalmente esta señal ya no fue detectada por el equipo (figura 11). Con el fin de verificar que en la fase cristalina solo se tuviera una fase, periódicamente se realizaron barridos en los cuales solo fue observada la señal correspondiente a la fusión.



**Figura 11.** Barridos obtenidos por DSC para el 4,4'-dinitrodifenil disulfuro, a) de una muestra obtenida directamente del proveedor, b) de una muestra purificada una vez por recristalización y c) de una muestra recristalizada dos veces en una mezcla de etanol:acetato de etilo (1:3).

En el caso del difenil sulfuro, el cual es líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica, fue necesario condensarlo aplicando una rampa de enfriamiento de  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  desde la temperatura ambiente hasta 213.15, mantener esa temperatura por 2 h para asegurar la solidificación (ya que la temperatura de fusión reportada por el proveedor es de 233.15 K) y después aplicar un calentamiento hasta 298.15 K a la misma velocidad que aquella ocupada durante el enfriamiento.

Una vez purificados los compuestos mencionados anteriormente, se realizaron al menos cuatro barridos desde la temperatura ambiente hasta 20 K por arriba de la temperatura de fusión de cada compuesto a una velocidad de calentamiento de  $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . No se encontró ninguna impureza o proceso térmico adicional a la fusión dentro de los límites de detección del equipo.

La pureza y la temperatura de fusión se determinaron mediante la ecuación de van't Hoff y el método de fusión fraccionada, para lo cual se tomaron 25 áreas parciales en el pico de fusión, comprendidas entre el 10 y 50 % del área total del pico. La entalpía de fusión fue calculada a partir del área bajo la curva.

En todos los experimentos se mantuvo un flujo de nitrógeno de  $50 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  y se usaron celdas de aluminio cerradas herméticamente. Las masas de muestra de compuestos por experimento fueron de 1 a 3 mg, los cuales fueron pesados en una balanza Mettler Toledo UMX2 (precisión de  $\pm 0.1 \mu\text{g}$ ).

A fin de verificar si los compuestos adsorben humedad de la atmósfera, la masa de una muestra de cada sulfuro y difenil sulfuro (aproximadamente 50 mg) fue medida por 4 h a presión atmosférica y humedad relativa de (50 - 60) % a una  $T = (295.15 \pm 1) \text{ K}$  en una balanza Mettler Toledo UMX2 (precisión  $\pm 0.1 \mu\text{g}$ ) y no se observó cambio alguno en la masa fue observado dentro de los límites de detección del equipo.

Para verificar el contenido de agua de los compuestos, se llevó a cabo una titulación volumétrica de Karl Fischer usando dos mezclas líquidas, la primera de ellas llamada solución A, la cual estuvo formada por yodo (10-20)%, metanol (50-100)% y 2-metoxietanol (10-20)%. En ésta se disuelve aproximadamente 1 mg de disulfuro o sulfuro. La segunda mezcla (solución B), la cual actúa como titulante, contiene metanol (50-100)%, dimetil sulfuro (10-20)% y piridina (1-5)%. Ambas mezclas fueron suministradas por MERK. En esta prueba, se detectaron menos de 100 ppm de agua para cada compuesto.

La masa molar de cada compuesto se calculó a partir de los pesos atómicos recomendados por la IUPAC 2013 [70] y la densidad de todos los compuestos se tomaron de la literatura; estos datos se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** CAS, masa molar, densidad, origen, fracción molar inicial y método de purificación de los compuestos estudiados en este trabajo.

Nombre	Fórmula condensada	CAS	$\frac{M}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$ <sup>a</sup>	$\frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	Origen	Pureza inicial mínima	Método de purificación
Fenantreno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	85-01-8	178.229	1.17 <sup>b</sup>	Aldrich	>0.995	Ninguno
Pireno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	129-00-0	202.251	1.271 <sup>c</sup>	Aldrich	0.98	Sublimación
Antraceno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	120-12-7	178.229	1.248 <sup>d</sup>	Aldrich	>0.99	Sublimación
Ácido benzoico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	65-85-0	122.121	1.27 <sup>e</sup>	NIST 39 j	>0.99	Ninguna
Ferroceno	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Fe	102-54-5	186.031	1.49 <sup>f</sup>	Aldrich	0.98	Sublimación
Difenil disulfuro	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	882-33-7	218.338	1.34 <sup>g</sup>	Aldrich	0.99	Ninguno
2,2'-diaminodifenil disulfuro	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	1141-88-4	248.367	1.34 <sup>h</sup>	Aldrich	0.97	Recristalización
4,4'-diaminodifenil disulfuro	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	722-27-0	248.367	1.357 <sup>i</sup>	Aldrich	0.98	Recristalización
2,2'-dinitrodifenil disulfuro	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	1155-00-6	308.333	1.545 <sup>j</sup>	Aldrich	0.99	Recristalización
4,4'-dinitrodifenil disulfuro	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	100-32-3	308.333	1.556 <sup>k</sup>	Aldrich	N D	Recristalización
4,4'-dimetildifenil disulfuro	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	103-19-5	246.391	1.246 <sup>l</sup>	Aldrich	0.98	Recristalización
Difenil sulfuro	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> S	139-66-2	186.273	1.1136 <sup>m</sup>	Aldrich	0.98	Ninguno
4,4'-dihidroxdifenil sulfuro	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S	2664-63-3	218.273	1.399 <sup>n</sup>	Aldrich	0.99	Ninguno
4,4'-diaminodifenil sulfuro	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S	139-65-1	216.302	1.26 <sup>ñ</sup>	Aldrich	0.98	Ninguno
4,4'-ditioldifenil sulfuro	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> S <sub>3</sub>	19362-77-7	250.403	1.42 <sup>o</sup>	Aldrich	0.98	Recristalización
2-aminodifenil sulfuro	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NS	1134-94-7	201.287	1.19 <sup>p</sup>	Aldrich	0.98	Recristalización

ND: No disponible

<sup>a</sup>Masa molar calculada con valores recomendados por la IUPAC 2013 [70]. <sup>b</sup> Valor tomado de la referencia [71] a 298.15 K. <sup>c</sup> Valor tomado de la referencia [72] a 296.15 K. <sup>d</sup> Valor tomado de la referencia [73] a 298.15 K. <sup>e</sup> Valor tomado de la referencia [74]. <sup>f</sup> Valor tomado de la referencia [75] a 298.15 K. <sup>g</sup> Valor tomado de la referencia [76]. <sup>h</sup> Valor tomado de la referencia [77]. <sup>i</sup> Valor tomado de la referencia [78] a 296.15 K. <sup>j</sup> Valor tomado de la referencia [79] a 298.15 K. <sup>k</sup> Valor tomado de la referencia [80]. <sup>l</sup> Valor tomado de la referencia [81]. <sup>m</sup> Valor tomado de la referencia [82] a 293.15 K. <sup>n</sup> Valor tomado de la referencia [83] a 294.15 K. <sup>ñ</sup> Valor tomado de la referencia [84]. <sup>o</sup> Valor tomado de la referencia [85] a 293.15 K. <sup>p</sup> Valor tomado de la referencia [86] a 293.15 K.

## 4.2 Capacidad calorífica de las fases sólida y líquida

La capacidad calorífica de las fases sólida y líquida de los sulfuros y disulfuros fueron medidas usando DSC 8000 de Perkin Elmer, el cual cuenta con dos hornos independientes, opera bajo el principio de compensación de potencia, tiene una precisión en temperatura y potencia eléctrica de  $\pm 0.05$  K y  $0.2 \mu\text{W}$  respectivamente. El equipo cuenta con un sistema de calentamiento que le permite alcanzar una temperatura de hasta 1023.15 K y un sistema de enfriamiento que permite bajar la temperatura hasta 183.15 K. Una imagen del equipo se muestra en la figura 12.



**Figura 12.** a) Equipo DSC 8000 de Perkin Elmer, b) detalle de los hornos independientes para la muestra y la referencia.

La calibración de este equipo en flujo de energía en forma de calor implica obtener una línea base, por medio de la cual se analiza la respuesta del equipo a un calentamiento, de tal forma que la señal obtenida sea una línea recta horizontal, que debe tener como máximo un cambio en el eje del flujo de calor ( $\Delta y$ ) de 0.2 mW en un intervalo de 100 K. Para realizar la calibración en el flujo de calor se aplicó un barrido de 50 K·min<sup>-1</sup> desde 283.15 K hasta 573.15 K, la señal se analizó para calcular el  $\Delta y$  y se verificó que fuera menor o igual al valor arriba mencionado, en algunos casos fue necesario cambiar las señales del balance rudo, balance fino y la pendiente, asociados a la señal del flujo de calor del equipo hasta que se logró el  $\Delta y$  requerido. Con la calibración del flujo de calor se garantizó que al aplicar una misma cantidad de energía en forma de calor a cada horno provoque en ellos el mismo incremento de temperatura, es otras palabras, que ambos hornos tengan la misma capacidad calorífica.

Después de la calibración del flujo de calor, se llevó a cabo la calibración de la señal de temperatura, se usó como material de referencia Indio de alta pureza. Para ello se aplica un tratamiento térmico como aquel aplicado para el DSC Q2000, y de manera similar los datos de temperatura y entalpía de fusión deben ser lo más cercanos a los reportados en la tabla 3, con una diferencia menor al 0.5 %.

La capacidad calorífica de la fase sólida y líquida para un compuesto se determinaron en experimentos independientes:

a) Para la fase sólida se establece un barrido desde 283.15 K hasta 10 K antes de la temperatura de fusión del compuesto a una velocidad de 10 K·min<sup>-1</sup> con isotermas de un minuto en la temperatura inicial y final de cada barrido. Este primer barrido se realiza con celdas de muestra y de referencia vacías, la señal generada se llama línea base. Con el fin de verificar si ésta línea es óptima para las mediciones de capacidad calorífica, se realiza un barrido con una muestra de zafiro ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como material de referencia bajo las mismas condiciones que aquellas usadas para línea base, a la señal generada se le llama línea de referencia. A partir de estas dos líneas se mide la capacidad calorífica del zafiro a diferentes temperaturas aplicando la ecuación 22 y estos valores se comparan con datos reportados en la literatura (tabla 3). Si los datos experimentales son distintos a los reportados hasta en 1 % se concluye que la línea base ha quedado optimizada, de lo contrario, se genera una nueva línea base.

**Tabla 3.** Datos de capacidad calorífica del zafiro ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para algunas temperaturas, tomados de la referencia [10].

T/K	250	298.15	300	350	400	450	500
C <sub>p</sub> /J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	67.08	79.01	79.41	88.84	96.08	101.71	106.13

Una vez que se optimizó la línea base se colocó una cantidad del compuesto en la celda de muestra (5 – 10) mg y se llevó a cabo un barrido bajo las mismas condiciones que para la línea base. Y se midió la capacidad calorífica de la muestra a diferentes temperaturas a partir de la ecuación 22.

b) Para la fase líquida se siguió un procedimiento similar, la diferencia esencialmente fue el intervalo de temperatura analizado; para la fase líquida de cada compuesto se eligió un intervalo 5 K por arriba de la temperatura de fusión y hasta 10 K por arriba de su temperatura media de vaporización, la cual fue determinada por mediciones termogravimétricas.

Para estos experimentos se usaron celdas de aluminio y muestras de compuesto con masas entre (6–10) mg las cuales fueron pesados en una balanza Mettler Toledo UMX2 (precisión  $\pm$  0.1  $\mu$ g).

### 4.3 Calorimetría de combustión en bomba rotatoria

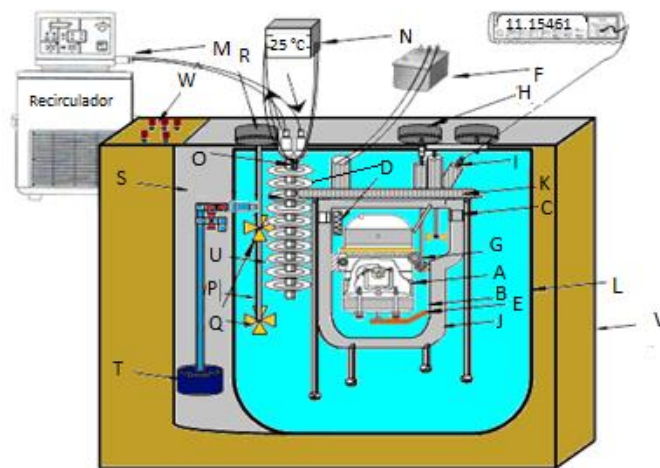
El calorímetro de combustión consiste básicamente de una bomba y de un sistema de medición. La bomba (modelo 1004 C de Parr Instrument Company) está construida de una aleación de acero inoxidable, con un volumen interno de 0.348 dm<sup>3</sup> y cuenta con dos válvulas para la entrada y salida de los gases. Esta bomba cuenta con un recubrimiento interno de platino que ofrece resistencia a condiciones fuertemente ácidas y consta de cremalleras, que junto con los engranes adaptados a la cubeta calorimétrica, permiten su giro alrededor del eje horizontal y vertical.

El calorímetro propiamente dicho consta de una cubeta calorimétrica (en la cual se introduce la bomba calorimétrica de forma invertida), la cual contiene la cantidad de agua mínima necesaria para cubrir por completo la bomba, está hecha de acero inoxidable y en su interior contiene engranes y una palanca de cobre, con la que se cierra el circuito eléctrico con el cabezal de la bomba para la descarga eléctrica que conduce a la ignición de la muestra.

La cubeta se coloca dentro de una chaqueta calorimétrica, la cual está fija a una caja de madera, mediante la cual se aísla al sistema del exterior. La chaqueta contiene agua con agitación constante y su temperatura se mantiene controlada por medio de un recirculador Haake RK 20 (el cual tiene una precisión de  $\pm 0.1$  K). El sistema se cierra con una tapa sobre la cual se encuentran montados un agitador, un calentador constituido por una resistencia eléctrica, y las conexiones necesarias para llevar a cabo la ignición. El registro de la temperatura se realiza con un termistor Hart Scientific 5610 acoplado a un multímetro digital marca Agilent HP 34420A que realiza las mediciones de resistencia. Los valores de resistencia eléctrica registrados se transforman a valores de temperatura con el uso de una ecuación de calibración (ecuación 50). El multímetro se encuentra acoplado a una computadora para el registro y análisis de los datos.

$$\frac{1}{T} = A_0 + A_1 \ln R + A_2 \ln R^2 + A_3 R^3 \quad (50)$$

donde  $T$  es la temperatura en Kelvin,  $R$  es la resistencia en Ohms y  $A_0 = 1.1470783 \times 10^{-3}$ ,  $A_1 = 2.0286776 \times 10^{-4}$ ,  $A_2 = 3.922035 \times 10^{-6}$ ,  $A_3 = 7.8191371 \times 10^{-9}$  [87]. Un esquema del calorímetro empleado se muestra en la figura 13.



**Figura 13.** Esquema del calorímetro isoperibólico de combustión de bomba rotatoria. A. Bomba de combustión Parr 1004 C; B. Cubeta calorimétrica; C. Clavijas; D. Resistencia; E. Placa metálica; F. Unidad de ignición; G. Engranes; H. Motor de 15 rpm; I. Termistor Hart Scientific 5610; J. Chaqueta calorimétrica; K. Tapa; L. Tina calorimétrica; M. Recirculador Lauda RK 20; N. Controlador diferencial Hart Scientific 2200; O. Termistor Hart Scientific 5642; P. Agitador; Q. Propelas; R. Motor 1550 rpm; S. Baño auxiliar; T. Bomba; U. Serpentín; V. Caja de madera; W. Tablero de control.

El calorímetro de combustión fue calibrado con ácido benzoico del NIST (*Standard Reference Material 39 j*), el cual tiene una energía de combustión certificada de  $-(26\,434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [88]. El equivalente calorimétrico obtenido fue de  $(14\,362.7 \pm 2.2) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  (reportado en 2016 [46]) y este valor se usó para calcular la energía de combustión específica de los siguientes compuestos: difenil disulfuro, 2,2'-diaminodifenil disulfuro, 4,4'-diaminodifenil disulfuro, 2,2'-dinitrodifenil disulfuro, 4,4'-dinitrodifenil disulfuro y 4,4'-dimetildifenil disulfuro. Sin embargo, en 2017 se adquirió un nuevo crisol de platino e iridio, por lo que fue necesario determinar un nuevo equivalente calorimétrico. El valor obtenido fue de  $(14\,291.4 \pm 1.0) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  recientemente fue publicado [89]. Con este valor se calculó la energía de combustión específica de los compuestos: difenil sulfuro, 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro, 4,4'-diaminodifenil sulfuro, 4,4'-ditioldifenil sulfuro y 2-aminodifenil sulfuro. Los equivalentes calorimétricos mencionados corresponden al valor medio de siete experimentos de combustión con ácido benzoico y a la incertidumbre asociada corresponde a la incertidumbre estándar. Los datos completos se muestran en las tablas 25 y 26.

Una vez que se determinó el equivalente calorimétrico del equipo, se realizaron los experimentos de combustión.

Se realizó un primer ensayo de combustión para el difenil disulfuro, sometiendo a reacción una muestra en forma de pastilla de aproximadamente 1 g, bajo una presión gaseosa de 3.04 MPa (la composición de la fase gaseosa fue de 1 atm de aire atmosférico y 29 atm de oxígeno) y en presencia de 10 cm<sup>3</sup> de agua destilada y usando como mecha 10 cm de hilo de algodón. El resultado fue aciago. La reacción de combustión fue incompleta, una gran cantidad de residuos de carbón estaban distribuidos en las paredes de la bomba y en otra parte en el crisol de la bomba. Ante esta dificultad experimental se probaron algunos materiales que son usados habitualmente como auxiliares en la combustión, se incrementó la cantidad de hilo de algodón hasta en un 500 %, se probó encapsular la pastilla en polietileno, otra opción fue usar aceite de parafina y en otro experimento se probó la combinación de la cápsula de polietileno y dentro de ella la pastilla más aceite de parafina. El resultado en todas estas pruebas fue la combustión incompleta de la muestra del compuesto. La siguiente etapa consistió en modificar la presión y la composición de la fase gaseosa dentro de la bomba, para ello se realizaron las siguientes pruebas: se encapsuló la muestra del compuesto y se quemó bajo distintas presiones, 2.027, 2.533, 3.04 y 3.546 MPa, el resultado fue similar a pruebas anteriores.

Mackle *et al.* [9] en 1962, al determinar la energía de combustión del difenil disulfuro, reportaron que fue necesario modificar la composición de la fase gaseosa, quemaron dicho compuesto en una atmósfera con presiones parciales de 3.242 MPa de oxígeno y 0.203 MPa de nitrógeno y sin la presencia de algún material auxiliar. Estas condiciones fueron reproducidas en el laboratorio, sin embargo, el resultado fue similar a los ensayos anteriores.

Después de todos los ensayos se realizó una investigación bibliográfica sobre el comportamiento de este tipo de compuestos bajo una reacción de combustión. Pawelec *et al.* [6] en 2014 reportaron que algunos disulfuros aromáticos, alifáticos y heterocíclicos actúan como retardantes de flama sobre películas de polipropileno. Reportaron que debido a que la reacción de combustión ocurre vía radicales libres, una alta concentración de ellos favorece la reacción hasta llegar a los productos finales. Sin embargo, algunos compuestos disulfuro actúan como

generadores de radicales que inhiben o retrasan la reacción de combustión ya que consumen radicales altamente reactivos como  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{O}^\bullet$ , los cuales se producen al inicio la reacción de combustión. Los radicales que pueden formarse de acuerdo a Pawelec *et al.* se muestran en la figura 14. Los autores sugieren que la escisión inicial está promovida por un efecto térmico y esencialmente ocurre solo en dos sitios de la molécula: en el enlace S-S y el enlace S-Car, (Car representa un carbono aromático). Estas escisiones producen tres tipos de radicales los cuales pueden reaccionar entre ellos o con los radicales  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{O}^\bullet$  y prácticamente detienen el reacción de combustión.

Pawelec *et al.* [6] reportaron que los difenil disulfuros nitro sustituidos son mejores inhibidores de la combustión en comparación con los disulfuros aromáticos heterocíclicos y alifáticos.

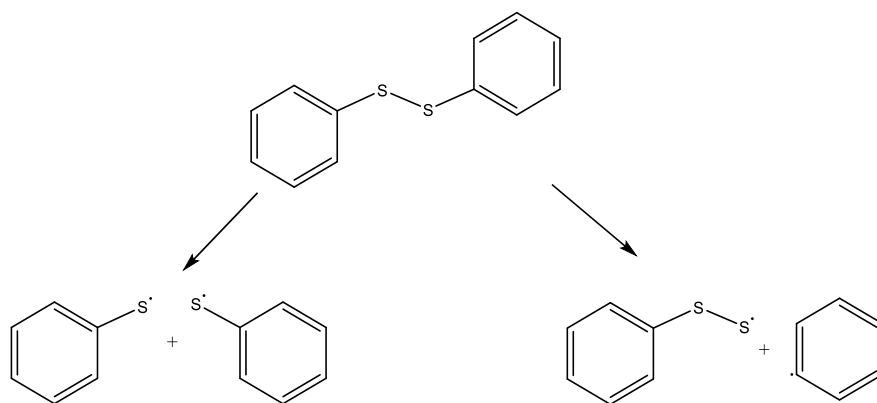
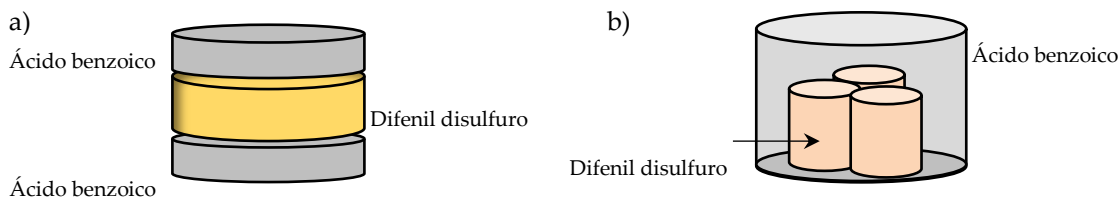


Figura 14. Mecanismo de disociación térmica del difenil disulfuro.

Basado en esta información, se decidió usar ácido benzoico, un material auxiliar que es capaz de incrementar la concentración de radicales  $\text{OH}^\bullet$  y  $\text{O}^\bullet$  y cuya energía de combustión es perfectamente conocida. Se probaron diferentes proporciones de ácido benzoico, respecto a la cantidad del difenil disulfuro, iniciando en (10-90) %, (20-80) %, (30-70)% y (40-60) %, (50-50)%, (60-40) % de estas proporciones, las últimas permitieron obtener una combustión completa. Con base en la proporción elegida se cuidó que la masa final (masa de ácido benzoico + masa de compuesto) permitiera obtener un  $\Delta T$  muy cercano a aquél obtenido en los experimentos de calibración.

Otro punto que se consideró fue la disposición del ácido benzoico y del compuesto para formar una pastilla. Se realizaron algunos ensayos, en el primero de ellos, se mezclaron ambas sustancias en forma de polvo y al final se formó una sola pastilla. El siguiente ensayo consistió en formar dos pastillas de ácido benzoico independientes y colocar en medio de ellas una pastilla del compuesto. Ambos fueron ensayos con resultados fallidos. Finalmente se probó una disposición como la mostrada en la figura 15a, donde se hicieron dos o tres pastillas del compuesto y éstas a su vez fueron inmersas en ácido benzoico. En este ensayo se logró finalmente una combustión completa.



**Figura 15.** Disposición espaciales del ácido benzoico y del difenil disulfuro.

El procedimiento para preparar la pastilla del disulfuro con el ácido benzoico se describe a continuación: el difenil disulfuro en polvo se colocó en una prensa de Parr Instrument Co. y se comprimió para obtener una pastilla (dimensiones aproximadas de 4.4 mm de diámetro x 6.0 mm de altura). Este procedimiento se repitió dos o tres veces para obtener dos o tres pastillas según correspondiera. En seguida, éstas se pesaron en una balanza Sartorius (precisión  $\pm 0.01$  mg) y se registró la masa. A continuación, se colocó una pequeña cantidad de ácido benzoico y se distribuyó uniformemente en un empastillador de acero inoxidable. Las pastillas del disulfuro se colocaron sobre esta capa, prontamente, más ácido benzoico se colocó alrededor de las pastillas del disulfuro hasta cubrirlas completamente. Finalmente éstas se prensaron y se formó una pastilla (dimensiones aproximadas de 13 mm de diámetro y 10 mm de altura, véase la figura 15b). Esta pastilla se pesó en una balanza Sartorius (precisión 0.01 mg) y se registró la masa total. La masa de ácido benzoico se calculó como la diferencia entre la masa total y la masa de las dos o tres pastillas del difenil disulfuro.

Con la pastilla formada se realizó el montaje de la bomba y de todos los circuitos como se describe a continuación.

El crisol de la bomba, el arillo que lo soporta y un hilo de platino de 6 cm de longitud se expusieron a fuego directo con ayuda de un mechero de Fisher durante 5 minutos. Las masas de cada uno de los materiales involucrados en el proceso de combustión se registraron en una balanza Sartorius ME 215S (precisión 0.01 mg): los hilos de platino y algodón, el crisol y la pastilla del compuesto. Se aplicó la corrección de masa [90] que corrige el efecto del empuje del aire (ver anexo 2). En seguida se dispusieron convenientemente los hilos de algodón y de platino a los electrodos del cabezal de la bomba para cerrar el circuito eléctrico, se colocaron 10 cm<sup>3</sup> de agua desionizada en la bomba y a continuación se cerró para llenarla con oxígeno de alta pureza hasta una presión de 3.04 MPa. El aire atmosférico no se retiró del interior. La bomba fue girada para colocarla dentro de la cubeta calorimétrica. Ésta se cubrió con 2700 g de agua a una temperatura de 295.35 K, la cantidad de agua se midió en una balanza Sartorius BP 12000 S (precisión de  $\pm 0.1$  g). La cubeta se colocó dentro de la chaqueta calorimétrica la cual contenía agua circulante a una temperatura constante de 298.15 K. Se conectaron el agitador, la resistencia y la unidad de ignición y por último se colocó el termistor en el agua que rodea a la bomba. Se dejaron transcurrir 50 min para estabilizar el flujo de energía en forma de calor entre la chaqueta y la cubeta calorimétrica.

Transcurrida la estabilización, se registraron los datos de temperatura cada 10 s, y en la lectura número 60 se suministró la energía de ignición para iniciar la reacción de combustión y en la lectura 84 se inició la rotación de la bomba y se mantuvo así durante el experimento. Se ajustó la temperatura inicial de tal manera que la temperatura final fuera aproximadamente 298.15 K.

El finalizar el experimento se retiró y se despresurizó la bomba. La solución acuosa y el agua proveniente del lavado interno de la bomba y de su cabezal fueron transferidas a un matraz aforado de 100 cm<sup>3</sup>.

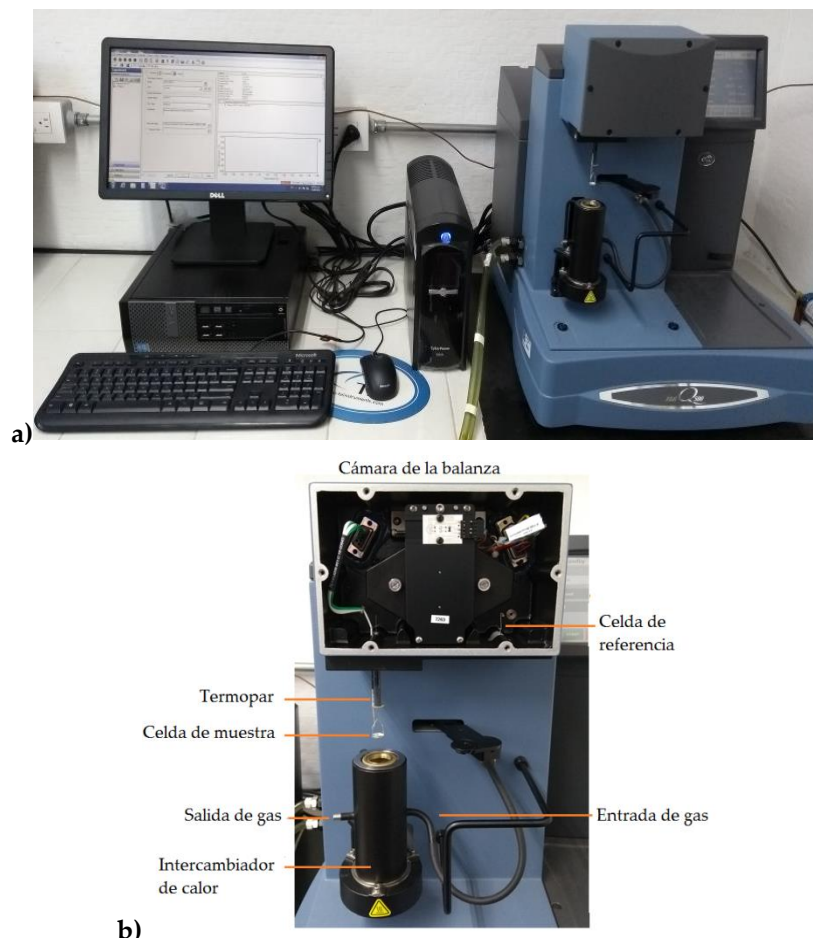
La acidez de la solución se determinó volumétricamente para los compuestos disulfuro y potenciométricamente para los compuestos sulfuro. Se usó como titulante una solución de hidróxido de sodio (previamente estandarizada) a una concentración de 0.03994 N. Para las titulaciones volumétricas se usó como indicador fenolftaleína y para las titulaciones potenciométricas se usó un potenciómetro Oakton pH 700 donde la acidez se determinó aplicando el método de la primera y la segunda derivada [91]. La cantidad de ácido nítrico se calcula a partir de la diferencia entre la acidez total y la cantidad de ácido sulfúrico calculado teóricamente con la cantidad de muestra. La corrección para el ácido nítrico se calculó a partir de un valor de  $-59.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para la energía de formación molar estándar de  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  de  $\text{HNO}_3$  acuoso a partir de  $\text{O}_2$  (g),  $\text{N}_2$  (g) y  $\text{H}_2\text{O}$  (l) [92].

A partir de los datos de temperatura y tiempo se calculó el incremento de temperatura corregido usando el método de Regnault-Pfaundler [93].

La reducción al estado estándar se realizó para cada experimento mediante un programa computacional desarrollado en el laboratorio, el cual contempla la presencia del ácido benzoico como material auxiliar y está basado en el procedimiento dado por Hubbard *et al.* [28].

#### 4.4 Análisis termogravimétrico

Para medir la pérdida de masa como función de la temperatura se usó un analizador termogravimétrico TGA Q500 TA Instruments el cual tiene una balanza de dos brazos con una precisión de  $\pm 0.1 \mu\text{g}$  y una capacidad máxima de 1 g. De cada uno de los brazos de la balanza se encuentra suspendida una charola de platino con diámetro, altura y volumen de 9.60 mm, 1.50 mm y 100  $\mu\text{L}$  respectivamente. Una de ellas es la charola de referencia la cual siempre permanece vacía y se encuentra ubicada en una cámara aislada e inmersa en una atmósfera de nitrógeno. La otra es la charola de la muestra y se ubica dentro de un horno hecho de cerámica, el cual funciona como fuente de calentamiento. Con el horno se pueden aplicar rampas de calentamiento con una velocidad de  $(0.01 - 100) \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  y puede operar desde temperatura ambiente hasta 1273.15 K. Rodeando al horno se encuentra un intercambiador de calor con el que se logran enfriamientos rápidos. La medición de temperatura se realiza con un termopar que tiene una precisión de  $\pm 0.1 \text{ K}$  y que está localizado 0.5 cm por arriba de la muestra. Un esquema del equipo se muestra en la figura 16.



**Figura 16.** a) Equipo TGA Q500 TA Instruments, b) detalle de la cámara de la balanza y la celda de muestra.

Con el fin de verificar la aplicabilidad de la ecuación 48 se determinaron las entalpías de vaporización y/o sublimación bajo condiciones de operación distintas de algunos materiales de referencias:

- a) Bajo condiciones dinámicas de temperatura se determinó la entalpía de vaporización de fenantreno y pireno y la entalpía de sublimación de antraceno, ácido benzoico y ferroceno.
- b) Bajo condiciones isotérmicas se determinó la entalpía de sublimación de antraceno, pireno y ácido benzoico.

#### 4.4.1 Régimen dinámico de temperatura

El fenantreno y el antraceno se usaron para optimizar las condiciones experimentales para determinar la entalpía de sublimación y/o vaporización bajo un régimen dinámico de temperatura. Las variables que se consideraron en este análisis fueron: el flujo de gas inerte, la velocidad de

calentamiento y la cantidad de muestra y el intervalo de temperatura en el cual se analizan los datos de pérdida de masa.

*Flujo de gas inerte:* en este tipo de mediciones termogravimétricas los gases más utilizados son nitrógeno y helio, bajo un flujo continuo. Las condiciones son: que no exista reacción química entre éste y la muestra y que elimine cualquier traza de humedad de la atmósfera, en este caso se usó nitrógeno (pureza 0.995).

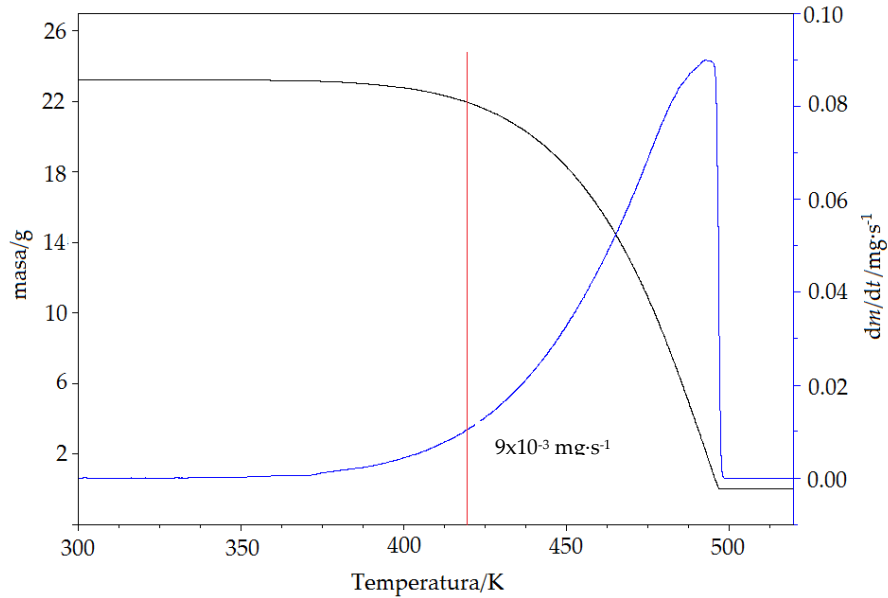
El flujo de gas de arrastre es muy importante en estas mediciones ya que un flujo alto implica que la muestra está expuesta a turbulencia, mientras que un flujo muy bajo provoca que los fenómenos de transporte causen la saturación de la fase gaseosa. Con el fin de elegir una velocidad de flujo de gas óptima se probaron 100, 160 y 200  $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  en los experimentos de fenantreno y antraceno. Se encontró que con las dos primeras se obtenían valores de la entalpía de vaporización de pireno y la entalpía de sublimación de antraceno que están dentro de la incertidumbre de aquellos reportados en la literatura ( $89.4 \pm 3.1$ )  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y ( $101.9 \pm 1.3$ )  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente [94]. Por lo tanto para el resto de las mediciones dinámicas se usó un flujo de 160  $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

*Velocidad de calentamiento:* En los experimentos de antraceno y fenantreno se aplicaron barridos de 10  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ , con el cual se obtuvieron valores que concuerdan con aquellos reportados en la literatura, por lo que esta velocidad se usó para el resto de las mediciones.

*Masa de muestra:* La cantidad de muestra está supeditada a la densidad de la muestra y debe ser suficiente para cubrir completamente el área de la celda. Para compuestos en fase sólida se usaron de (5 a 30) mg y para compuestos en fase líquida se usaron masas de (20 a 50) mg.

*Intervalo de temperatura:* Con base en los experimentos de antraceno y fenantreno se analizaron intervalos de temperatura de 20 K y 30 K, no se encontró una diferencia notable en los dos primeros intervalos, sin embargo, cuando se realizó el análisis tomando un intervalo de 50 K se notó un cambio apreciable en la entalpía de sublimación o vaporización, lo cual puede deberse a que la entalpía es función de la temperatura. Por lo tanto, se prefirió trabajar con intervalos de 20 K para todas las mediciones.

También se observó que este intervalo debe ubicarse hasta una temperatura máxima tal que  $dm/dt$  sea menor o igual a  $9 \times 10^{-9}$   $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ , es decir, en la primera región de la curva de pérdida de masa, como se muestra en la figura 17. Por arriba de este valor, la pérdida de masa es tan alta que provoca que la fase gaseosa quede saturada con moléculas del compuesto que el gas de arrastre no es capaz de transportar, por lo tanto, los efectos difusionales de la fase gaseosa son notables. Este fenómeno provoca desviaciones significativas del modelo a partir del cual surgió la ecuación de Langmuir o de Pieterse y Focke.



**Figura 17.** Perfil termogravimétrico del fenantreno, la línea en negro representa la masa como función de la temperatura y la línea en azul representa la primera derivada de la masa respecto al tiempo. La línea roja representa el valor límite  $9 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ , por debajo del cual es aplicable la ecuación de Langmuir o de Pieterse y Focke.

Una vez que se conoció la ubicación del intervalo de temperatura y su amplitud, se decidió tomar datos de pérdida de masa cada 2 K, un intervalo que es mayor a la precisión del equipo en temperatura ( $\pm 0.1 \text{ K}$ ). Con todas estas condiciones se lograron reproducir los datos reportados de la entalpía de vaporización del pireno y la entalpía de sublimación del antraceno ( $89.4 \pm 3.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $101.9 \pm 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  respectivamente [94].

A partir de cada perfil termogravimétrico de pérdida de masa, se calculó la primera derivada de la masa con respecto al tiempo, ambas como función de la temperatura. Con estos datos se graficó el  $\ln(dm/dt \cdot T)$  vs  $1/T$  de acuerdo con la ecuación 49 para obtener la ecuación de la línea recta que mejor ajuste y determinar finalmente la entalpía de vaporización a la temperatura media experimental.

Una vez que se establecieron las condiciones óptimas con pireno y antraceno, se analizaron el resto de los estándares; se determinó la entalpía de vaporización del fenantreno y la entalpía de sublimación del ácido benzoico y del ferroceno.

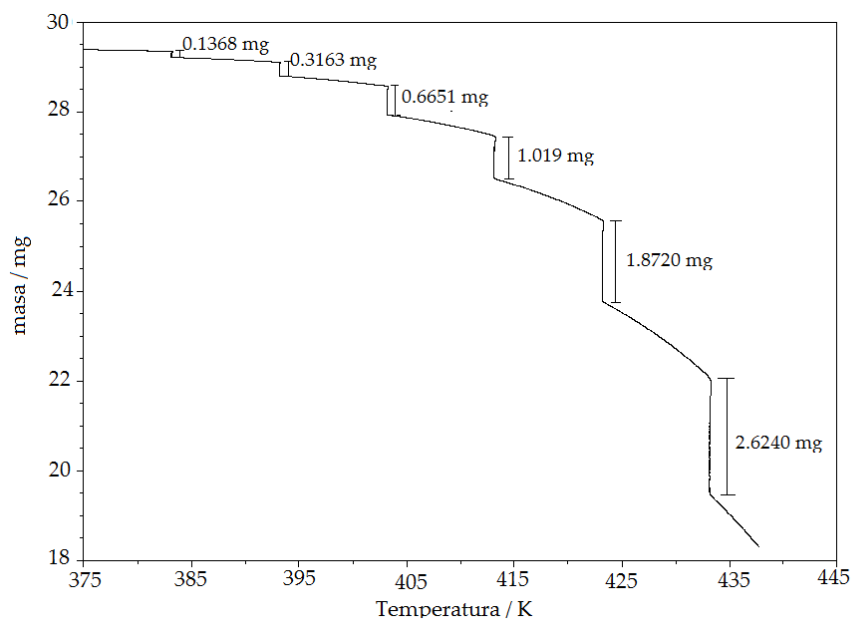
#### 4.4.2 Régimen isotérmico

Con el fin de optimizar las condiciones experimentales para la determinación de la entalpía de sublimación en condiciones isotérmicas, se probaron dos materiales estándar primarios: antraceno y ácido benzoico y un material secundario: pireno. En la determinación de la entalpía de sublimación mediante termogravimetría en condiciones isotérmicas, los parámetros más importantes para usar la técnica son la cantidad de masa perdida en cada etapa isotérmica, la

duración de cada etapa isotérmica, la velocidad de calentamiento entre cada isoterma y el intervalo de temperatura.

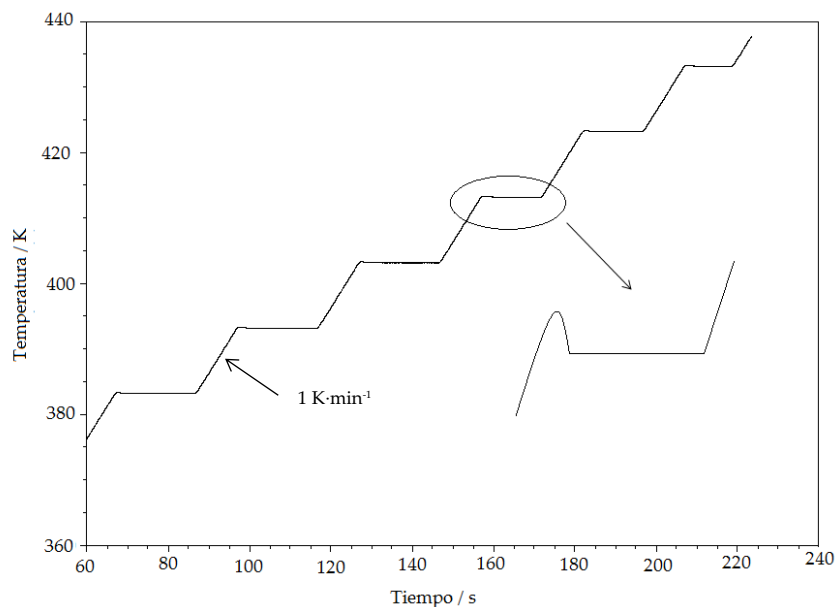
*Cantidad de masa perdida.* Se realizaron experimentos con antraceno y ácido benzoico para optimizar la cantidad de masa perdida. En ellos se encontró que la masa adecuada para cada etapa isotérmica debe estar en el intervalo de 20.0  $\mu\text{g}$  a 3 mg, como se muestra en la figura 18. Estas masas, son superiores a la precisión de la balanza ( $\pm 0.1 \mu\text{g}$ ). Si las pérdidas de masa de cada etapa están dentro de este intervalo, las entalpías de sublimación de los dos materiales estándar están en buen acuerdo con los valores recomendados:  $(101.9 \pm 1.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $(89.2 \pm 1.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente [94, 10].

Si las pérdidas de masa están por debajo de los valores mencionados, la masa medida por el equipo sería comparable en magnitud con la precisión del equipo, por lo que se podría obtener un resultado no tan confiable. Pérdidas de masa por arriba de 3 mg incrementan los valores de entalpía de sublimación en comparación con los valores recomendados.



**Figura 18.** Perfil termogravimétrico del antraceno obtenido en un régimen isotérmico, donde se muestra la cantidad de masa perdida en cada etapa isotérmica.

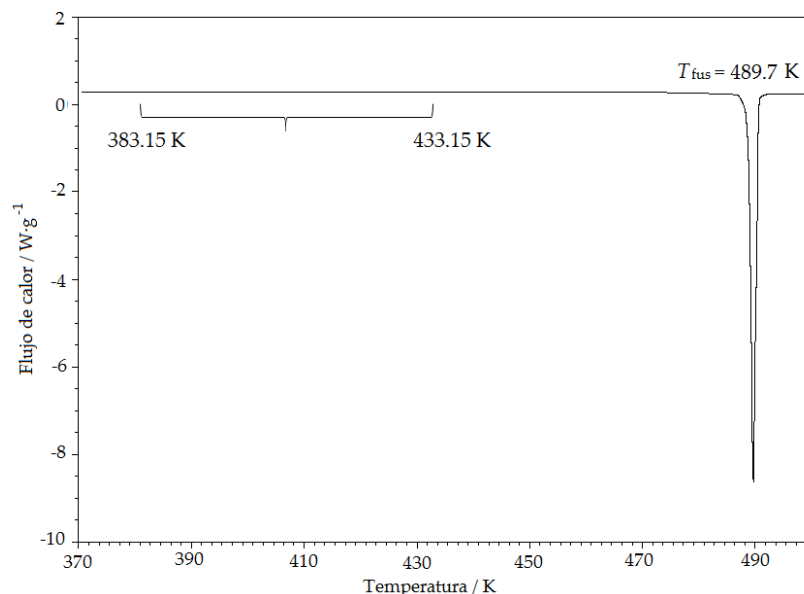
*Duración de cada etapa isotérmica.* El tiempo atribuido a cada etapa isotérmica debe contemplar el tiempo requerido para lograr pérdidas de masa en el intervalo de (0.02000 - 3.0000) mg y el tiempo necesario que requiere el equipo para la lograr la temperatura constante (figura 19). Se aplicaron rampas de calentamiento de  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  entre cada isoterma. Bajo esta condición el equipo TGA Q500 requiere de al menos 5 min para alcanzar una temperatura constante con una precisión de 0.1 K. Este tiempo de estabilización no se toma en cuenta para para el tratamiento de los datos.



**Figura 19.** Perfil de  $T$  vs  $t$  de un experimento termogravimétrico, se muestra la duración de cada etapa isotérmica y un detalle del tiempo que requiere el equipo para mantener la temperatura constante.

*Velocidad de calentamiento entre cada etapa isotérmica.* Verevkin et al. [54] recomiendan velocidades bajas entre cada isoterma con el fin de garantizar que se tenga el control de temperatura rápidamente al llegar a la siguiente etapa isotérmica. En este caso se usó  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  para las rampas de calentamiento entre cada isoterma.

*Intervalo de temperatura.* El intervalo de temperatura fue seleccionado por debajo de la temperatura de fusión de cada compuesto. La temperatura de fusión del antraceno es  $(489.7 \pm 0.5) \text{ K}$  y se eligió el intervalo de 383.15 K a 433.15 K, es decir, una amplitud de 50 K con etapas isotérmicas cada 10 K, como se muestra en la figura 20. Para el pireno cuya temperatura de fusión es  $(423.9 \pm 0.7) \text{ K}$  se estudió el intervalo de 363.15 a 413.15 K y una amplitud de 50 K con etapas isotérmicas cada 10 K. Finalmente, en el caso del ácido benzoico, cuya temperatura de fusión es  $(395.3 \pm 0.3) \text{ K}$ , se analizó el intervalo de 369.15 a 393.15 K una amplitud de 20 K con etapas isotérmicas cada 3 K. En los tres casos, los intervalos mencionados fueron los óptimos para reproducir los valores recomendados.



**Figura 20.** Termograma de fusión de antraceno donde se muestra el intervalo de temperatura analizado en termogravimetría, el cual se ubica por debajo de la temperatura de fusión.

Finalmente los métodos aplicados para el antraceno, el ácido benzoico y el pireno son los que se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Método de calentamiento aplicado a cada compuesto bajo el régimen isotérmico.

Antraceno	Ácido benzoico	Pireno
1. 10 K·min <sup>-1</sup> hasta 383.15 K	1. 10 K·min <sup>-1</sup> hasta 369.15 K	1. 10 K·min <sup>-1</sup> hasta 363.15 K
2. Isotherma 20 min	2. Isotherma 15 min	2. 40 min
3. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 393.15 K	3. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 372.15 K	3. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 373.15 K
4. Isotherma 20 min	4. Isotherma 15 min	4. 30 min
5. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 403.15 K	5. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 375.15 K	5. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 383.15 K
6. Isotherma 20 min	6. Isotherma 12 min	6. 30 min
7. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 413.15 K	7. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 378.15 K	7. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 393.15 K
8. Isotherma 15 min	8. Isotherma 12 min	8. 20 min
9. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 423.15 K	9. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 381.15 K	9. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 403.15 K
10. Isotherma 15 min	10. Isotherma 12 min	10. 20 min
11. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 433.15 K	11. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 384.15 K	11. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 413.15 K
12. Isotherma 12 min	12. Isotherma 12 min	12. 20 min
13. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 435.15 K	13. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 387.15 K	13. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 416.15 K
	14. Isotherma 10 min	
	15. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 390.15 K	
	16. Isotherma 8 min	
	17. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 393.15 K	
	18. Isotherma 8 min	
	19. 1 K·min <sup>-1</sup> hasta 395.15 K	

El flujo de nitrógeno que se aplicó durante cada etapa isotérmica fue de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Adicionalmente se probó un flujo de  $160 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  para un experimento de antraceno, sin embargo, no se encontró ningún efecto significativo en el valor de la entalpía de sublimación.

Con los datos generados bajo este régimen, se calculó la primera derivada de la masa respecto al tiempo para cada etapa isotérmica, a continuación se grafica el  $\ln(dm/dt \cdot T)$  vs  $1/T$  de acuerdo con la ecuación 49, para obtener la ecuación de la recta que mejor se ajuste y finalmente se calculó la entalpía de sublimación.

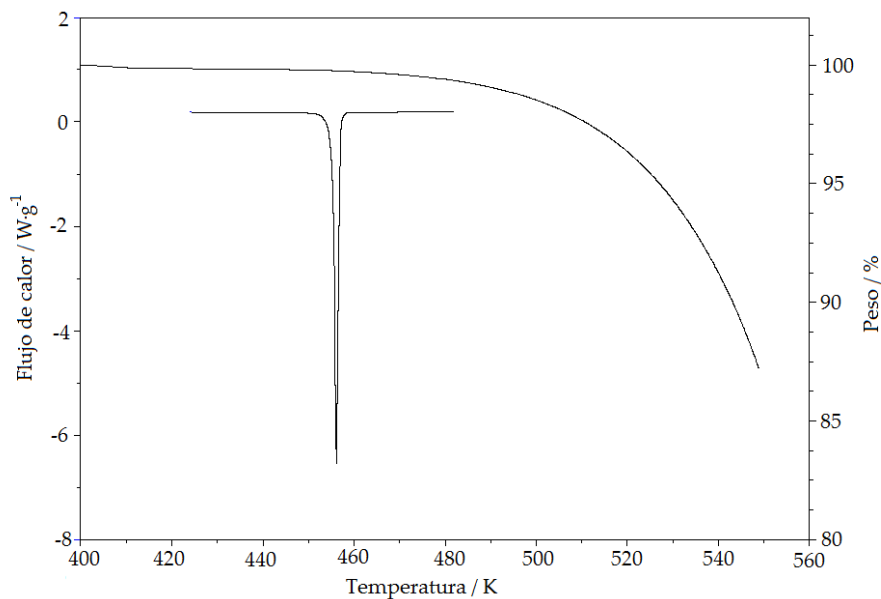
Al finalizar cada barrido, tanto para los experimentos dinámicos como isotérmicos, la celda de la muestra se retiró y se expuso a fuego directo durante tres minutos con el fin de remover las trazas de compuestos que pudiesen quedar en ella.

Finalmente, una vez probada y garantizada la fiabilidad de la técnica basada en los regímenes dinámico e isotérmico, éstos se usaron en el estudio de los difenil disulfuros.

Bajo el régimen dinámico de temperatura se realizó un primer barrido desde la temperatura ambiente hasta  $573.15 \text{ K}$ , con este barrido se buscó detectar si el compuesto perdía masa en las fases sólida, líquida o en ambas. Si hubo una pérdida de masa apreciable en la fase sólida, se determinaría la entalpía de sublimación, sino la hubiese y la pérdida de masa iniciase en la fase líquida, se determinaría la entalpía de vaporización. Para el caso de todos los sulfuros y disulfuros no se detectó pérdida de masa en fase sólida, sino hasta la fase líquida, por lo que se obtuvo la entalpía de vaporización.

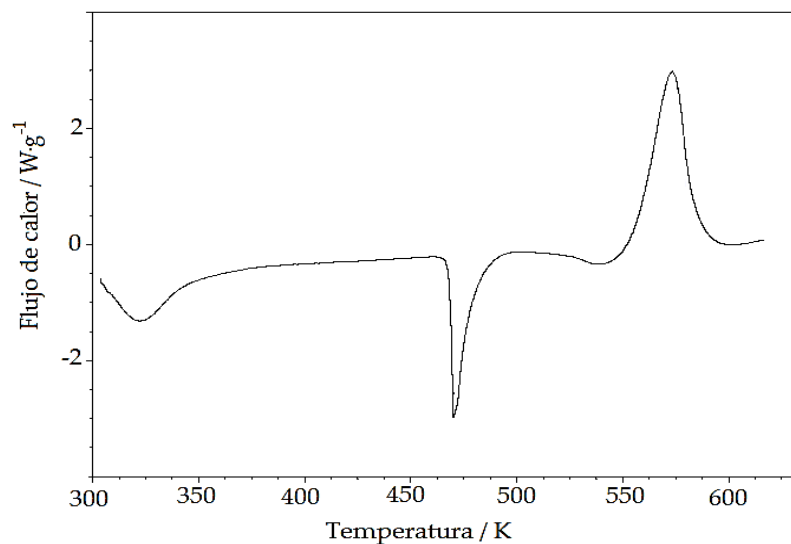
Para experimentos subsecuentes se aplicó una rampa de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta aquella donde se encontró una pérdida total del compuesto a una velocidad de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  usando un flujo de nitrógeno de  $160 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

Con el fin de garantizar que la pérdida de masa medida correspondiese a la fase líquida, se llevó a cabo un calentamiento de una muestra del compuesto por DSC a la misma velocidad que aquella aplicada en el análisis termogravimétrico. A partir de este experimentos se logró identificar la fusión de cada compuesto y se probó que la pérdida de masa correspondía a la fase líquida, como se muestra en la figura 21.



**Figura 21.** Perfil termogravimétrico y calorimétrico del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro, donde se aprecia que no hay pérdida de masa antes de la temperatura de fusión, sino hasta después que ésta es superada.

El barrido por DSC se extendió hasta 100 K por arriba de la temperatura de fusión de cada compuesto para verificar la existencia de algún proceso adicional a la fusión del compuesto. Solamente en el caso del compuesto 2,2'-dinitrodifenil disulfuro se presentó una señal exotérmica entre (550 – 600) K provocada por una aparente descomposición, como se muestra en la figura 22. Al abrir la celda de aluminio se observaron restos aparentemente de carbono.



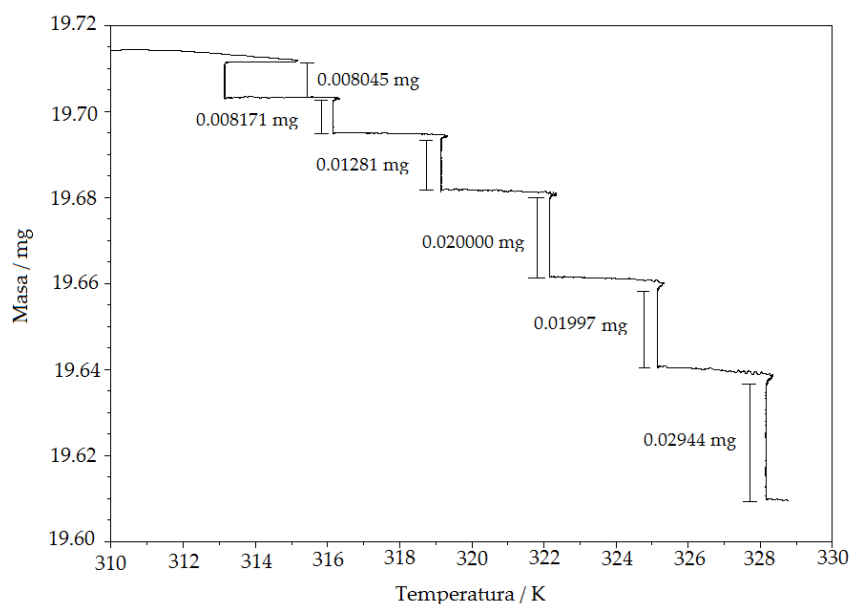
**Figura 22.** Termograma obtenido por DSC del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro. En este termograma se muestra una señal por arriba de 550 K asociada aparentemente a algún proceso de descomposición.

Bajo el régimen isotérmico se propuso un primer método de etapas isotérmicas para el difenil disulfuro, como se muestra a en la tabla 5, a partir del cual se obtuvo un perfil termogravimétrico como el que se muestra en la figura 23. A pesar de aplicar tiempos prolongados para las dos primeras isoterma, apenas se logró una pérdida de masa de aproximadamente 0.008 mg, la cual está por debajo de aquella que se encontró como mínima para los materiales de referencia (0.02 mg). A pesar de esta pérdida de masa tan pequeña, se decidió seguir aplicando este método y analizar los resultados.

Un método similar se aplicó para el resto de los compuestos disulfuros y sulfuros, sin embargo, las pérdidas de masa fueron aun menores que 0.008 mg para isoterma de 120 min. Por lo tanto, solo el difenil disulfuro fue estudiado bajo el régimen isotérmico.

**Tabla 5.** Método de calentamiento aplicado bajo el régimen isotérmico al difenil disulfuro

1.	10 K·min <sup>-1</sup> hasta 313.15 K
2.	Isoterma 120 min
3.	1 K·min <sup>-1</sup> hasta 316.15 K
4.	Isoterma 60 min
5.	1 K·min <sup>-1</sup> hasta 319.15 K
6.	Isoterma 60 min
7.	1 K·min <sup>-1</sup> hasta 322.15 K
8.	Isoterma 60 min
9.	1 K·min <sup>-1</sup> hasta 325.15 K
10.	Isoterma 40 min
11.	1 K·min <sup>-1</sup> hasta 328.15 K
12.	Isoterma 40 min
13.	1 K·min <sup>-1</sup> hasta 329.15 K



**Figura 23.** Perfil termogravimétrico bajo el régimen isotérmico del difenil disulfuro

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Pureza, temperatura y entalpía de fusión

El equipo DSC Q2000 TA Instruments fue calibrado periódicamente con indio; los resultados de estos experimentos de fusión, su comparación con los valores reportados y las constantes de calibración se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6.** Constantes de calibración, entalpías y temperaturas de fusión de indio obtenidos a partir de los experimentos de calibración.

Calibración	$k$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_s^g h(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{g}^{-1}}$
1	1.086	429.8	28.52
2	0.991	429.7	28.62
3	1.011	429.8	28.70

Los porcentaje de error en los tres casos fueron menores al 0.4%, respecto a los valores recomendados de entalpía y temperatura de fusión 429.75 K y 28.6 J·g<sup>-1</sup> respectivamente [10].

Se realizaron tres experimentos de fusión para los compuestos antraceno, ferroceno, pireno, fenantreno y ácido benzoico, a partir de los cuales se calculó el valor promedio. Estos experimentos se muestran en la tabla 7, la incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k=4.30$  y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución  $t$ , student la cual fue calculada a partir de la incertidumbre estándar, la precisión del equipo en temperatura y flujo de calor, la precisión de la balanza en que se pesaron las muestras y la calibración del equipo [95]. Un ejemplo del cálculo de la incertidumbre de la pureza se muestra en el anexo 3.

**Tabla 7.** Datos de pureza, temperatura y entalpía de fusión de los materiales estándar: antraceno, ferroceno, pireno, fenantreno y ácido benzoico obtenidos por DSC a  $p^\circ=0.1$  MPa.

$\frac{m_{\text{muestra}}^a}{\text{mg}}$	$\frac{x}{\text{Fracción molar}}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_s^l H_m(T_{\text{fus}})}{\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Antraceno			
8.3838	0.9989	489.85	30.86
2.0971	0.9996	489.45	29.60
3.3366	0.9995	489.31	30.78
	$0.9993 \pm 0.0009^b$	$489.54 \pm 0.82^b$	$30.41 \pm 1.80^b$
Ferroceno			
3.5964	0.9989	448.22	18.37
3.3122	0.9989	448.21	18.28
5.3130	0.9987	448.43	18.46
	$0.9988 \pm 0.0003^b$	$448.29 \pm 0.53^b$	$18.37 \pm 0.49^b$

.../...

$\frac{m_{\text{muestra}}^a}{\text{mg}}$	$\frac{x}{\text{Fracción molar}}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_s^l H_m(T_{\text{fus}})}{\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
Pireno			
1.8458	0.9991	423.90	17.48
2.6359	0.9991	423.91	17.45
3.3801	0.9990	424.06	17.49
	$0.9991 \pm 0.0001^b$	$423.96 \pm 0.48^b$	$17.47 \pm 0.44^b$
Fenantreno			
4.2495	0.9997	371.86	18.21
4.2892	0.9998	371.79	17.98
2.5304	0.9995	372.05	17.65
	$0.9997 \pm 0.0004^b$	$371.90 \pm 0.54^b$	$17.95 \pm 0.82^b$
Ácido Benzoico			
0.9650	0.9999	395.50	17.70
1.0510	1.0000	395.41	17.66
1.7250	1.0000	395.46	17.84
	$0.9999 \pm 0.0001^b$	$395.46 \pm 0.44^b$	$17.73 \pm 0.49^b$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(m)=0.0001$  mg

<sup>b</sup> Incertidumbre expandida para un factor de cobertura  $k=4.30$  y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución  $t$  student.

Los datos de fusión de los compuestos de la tabla 7 garantizan la exactitud del equipo, lo cual se comprueba cuando se comparan con otros reportados en la literatura. Como se muestra en la tabla 8, los datos de temperatura de fusión del antraceno concuerdan con los reportados por otros autores, la entalpía de fusión está ligeramente por arriba de los valores reportados, sin embargo, hay sólo una diferencia de  $1.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respecto al valor recomendado por Roux *et al.* [94]. Para el ferroceno, la temperatura de fusión concuerda con otros datos reportados por DSC, la diferencia más notable es de  $2.1 \text{ K}$  respecto al valor reportado por Murray *et al.* [105].

De acuerdo con la tabla 8, los datos de temperatura de fusión de pireno abarcan el intervalo de  $(422.7 \text{ a } 425.4) \text{ K}$ . El valor reportado en este trabajo está dentro de este intervalo, y existe solo una diferencia de  $0.2 \text{ K}$  respecto al valor obtenido por calorimetría adiabática. La entalpía de fusión determinada en este trabajo concuerda con otros los valores reportados por DSC y por calorimetría adiabática; hay solo una diferencia de  $0.11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respecto al valor recomendado por Roux *et al.* [94].

La temperatura de fusión del fenantreno concuerda con la mayoría de los valores reportados, a excepción del dato reportado por Rojas *et al.* [98], con el cual hay una diferencia de  $4.35 \text{ K}$ . Sin embargo, la entalpía de fusión está por arriba respecto a los demás datos obtenidos por DSC, incluso hay una diferencia de  $1.49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respecto al valor obtenido por calorimetría adiabática.

Finalmente, para el ácido benzoico los datos de temperatura y entalpía de fusión concuerdan con los demás datos obtenidos por otras técnicas, y en la entalpía de fusión, hay sólo una diferencia de  $0.33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respecto al valor recomendado por Sabbah [10].

**Tabla 8.** Comparación de los valores de temperatura y entalpía de fusión de los compuestos antraceno, ferroceno, pireno, fenantreno y ácido benzoico.

Compuesto	Técnica	$x$ Fracción molar	$T_{\text{fus}}$ K	$\Delta_s^l H_m(T_{\text{fus}})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	Referencia
Antraceno	ND	ND	490	28.83	[96]
	ND	ND	488.97	29.37	[97]
	DSC	0.9995 ± 0.0003	491.98 ± 1.20	29.84 ± 0.45	[98]
	DSC	ND	492.7 ± 0.2	28.83 ± 1.13	[99]
	DSC	0.9989	489.4	28.8 ± 0.29	[100]
	VR			29.4 ± 0.1	[94]
	DSC	0.9993 ± 0.0009 <sup>a</sup>	<b>489.54 ± 0.82<sup>a</sup></b>	<b>30.41 ± 1.80<sup>a</sup></b>	Este trabajo
Ferroceno	DSC	0.9990 ± 0.0002	448.0 ± 0.4	17.8 ± 0.2	[101]
	DSC	0.9987 ± 0.0002	447.9 ± 0.2	17.2 ± 1.4	[102]
	DSC	0.9998	446.9 ± 0.3	18.1 ± 0.3	[103]
	DSC	0.9999	448.9	18.1	[104]
	DSC	ND	446.2	18.3 ± 0.2 <sup>a</sup>	[105]
	DSC	0.9988 ± 0.0003 <sup>a</sup>	<b>448.29 ± 0.53<sup>a</sup></b>	<b>18.37 ± 0.49<sup>a</sup></b>	Este trabajo
	Pireno	DSC	0.9996 ± 0.0003	422.37 ± 0.36	16.68 ± 0.54
DSC	ND	424.45 ± 0.1	17.11 ± 0.38	[99]	
CA	0.9997	423.81	17.36 ± 0.01	[106]	
DSC	ND	425.4	17.28	[107]	
DSC	>0.99	422.7	17.313	[108]	
VR			17.36 ± 0.04	[94]	
DSC	0.9991 ± 0.0001 <sup>a</sup>	<b>423.96 ± 0.48<sup>a</sup></b>	<b>17.47 ± 0.44<sup>a</sup></b>	Este trabajo	
Fenantreno	DSC	0.9997 ± 0.0001	367.55 ± 0.36	16.57 ± 0.09	[98]
	DSC	ND	371.25 ± 0.5	16.74 ± 0.29	[99]
	DSC	>0.99	372.4	16.474	[108]
	CA	0.999	372.4	16.46 ± 0.04	[109]
	DSC	0.9986	372.9	16.2	[110]
	DSC	0.9997 ± 0.0004 <sup>a</sup>	<b>371.90 ± 0.54<sup>a</sup></b>	<b>17.95 ± 0.82<sup>a</sup></b>	Este trabajo
	Ácido Benzoico	DSC	ND	395.65	18.7 ± 0.3
CA	ND	395.5	17.1	[111]	
DSC	ND	394.4	17.3	[112]	
DSC	0.992	395.53 ± 0.01	18.06 ± 0.02	[113]	
DTA	0.9999	395.50 ± 0.02	18.063 ± 0.042	[10]	
DSC	0.9999 ± 0.0001	<b>395.46 ± 0.44<sup>a</sup></b>	<b>17.73 ± 0.49<sup>a</sup></b>	Este trabajo	

ND: No disponible, DSC: Calorimetría diferencial de barrido, CA: Calorimetría adiabática, VR: Valor recomendado.

<sup>a</sup>La incertidumbre corresponde la incertidumbre expandida con un nivel de confianza 0.95 y un factor de cobertura  $k=4.30$  para una distribución  $t$ -student.

En la tabla 9 se muestran la pureza y los datos de fusión de los sulfuros y disulfuros estudiados en este trabajo. Estos datos corresponden al promedio de cuatro experimentos y la incertidumbre asociada fue calculada como se mencionó anteriormente con un factor de cobertura  $k=3.18$  y un nivel de confianza de 0.95 para un distribución  $t$  student. Un termograma de fusión de cada disulfuro y sulfuro se muestra en las figuras 24 y 25 respectivamente.

**Tabla 9.** Datos de pureza, temperatura y entalpía de fusión de los compuestos estudiados en este trabajo obtenidos por DSC a  $p^\circ=0.1$  Mpa.

$m_{\text{muestra}}^a$ mg	$x$ Fracción molar	$T_{\text{fus}}$ K	$\Delta_s^l H_m(T_{\text{fus}})$ kJ·mol <sup>-1</sup>
Difenil disulfuro			
9.5105	0.9998	331.71	27.40
8.7146	0.9999	331.79	27.30
10.5244	0.9999	331.92	28.76
8.9098	0.9999	332.00	28.5
	$0.9999 \pm 0.0001^b$	$331.86 \pm 0.38^b$	$27.99 \pm 1.19^b$
2,2'-diaminodifenil disulfuro			
5.5903	0.9990	364.39	31.86
5.8847	0.9991	364.49	31.38
5.0539	0.9989	364.47	31.71
4.6746	0.9987	364.71	31.11
	$0.9989 \pm 0.0003^b$	$364.52 \pm 0.39^b$	$31.52 \pm 0.62^b$
4,4'-diaminodifenil disulfuro			
2.6469	0.9993	349.33	25.73
2.0434	0.9989	349.48	26.87
3.1601	0.9993	349.33	25.08
3.3203	0.9994	349.21	25.38
	$0.9994 \pm 0.0004^b$	$349.34 \pm 0.36^b$	$25.77 \pm 1.25^b$
2,2'-dinitrodifenil disulfuro			
3.3446	0.9995	470.77	39.80
2.8488	0.9998	470.57	39.45
2.4097	0.9995	470.86	39.44
3.5786	0.9997	470.62	39.11
	$0.9996 \pm 0.0002^b$	$470.71 \pm 0.38^b$	$39.45 \pm 0.55^b$
4,4'-dinitrodifenil disulfuro			
4.4388	0.9991	456.03	36.09
7.4334	0.9991	456.51	35.28
2.3312	0.9989	456.11	36.20
4.0329	0.9988	456.28	35.65
	$0.9990 \pm 0.0002^b$	$456.23 \pm 0.46^b$	$35.81 \pm 0.75^b$
4,4'-dimetildifenil disulfuro			
5.3504	0.9998	316.11	27.47
5.5492	0.9999	315.75	28.17
3.9790	0.9999	316.12	28.24
3.0843	0.9999	316.45	28.12
	$0.9999 \pm 0.0001^b$	$316.11 \pm 0.55^b$	$28.00 \pm 0.65^b$
Difenil sulfuro			
7.1591	0.9998	248.81	9.06
6.0768	0.9993	248.99	9.34
11.6034	0.9993	248.37	9.02
8.6315	0.9994	248.56	8.70
	$0.9995 \pm 0.0004^b$	$248.68 \pm 0.54^b$	$9.03 \pm 0.53^b$

.../...

$\frac{m_{\text{muestra}}^a}{\text{mg}}$	$\frac{x}{\text{Fracción molar}}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_s^1 H_m(T_{\text{fus}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
4,4'-dihidroxi difenil sulfuro			
2.4455	0.9986	425.68	33.11
1.8933	0.9987	425.53	33.75
1.9936	0.9985	425.46	33.42
1.4148	0.9980	425.41	33.87
	$0.9985 \pm 0.0005^b$	$425.52 \pm 0.37^b$	$33.54 \pm 0.63^b$
4,4'-diaminodifenil sulfuro			
3.2502	0.9992	380.37	22.72
3.3899	0.9992	380.38	22.74
3.0454	0.9991	380.21	23.23
2.5394	0.9992	380.27	22.89
	$0.9992 \pm 0.0001^b$	$380.31 \pm 0.34^b$	$22.90 \pm 0.49^b$
4,4'-ditioldifenil sulfuro			
1.3688	0.9995	389.34	28.34
1.3426	0.9996	389.39	28.06
2.8441	0.9997	389.31	28.35
1.8769	0.9995	389.39	27.99
	$0.9996 \pm 0.0002^b$	$389.36 \pm 0.32^b$	$28.19 \pm 0.44^b$
2-aminodifenil sulfuro			
1.2027	0.9999	314.84	25.79
1.1711	0.9999	314.82	25.58
1.1100	0.9999	314.91	26.21
1.8136	0.9999	314.75	25.69
	$0.9999 \pm 0.0001^b$	$314.83 \pm 0.33^b$	$25.82 \pm 0.54^b$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(m)=0.0001$  mg.

<sup>b</sup> Incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k=3.18$  y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución  $t$  student.

**Tabla 10.** Resumen de los datos de pureza, temperatura y entalpía de fusión de los compuestos estudiados en este trabajo, obtenidos por DSC a  $p^{\circ}=0.1$  MPa.

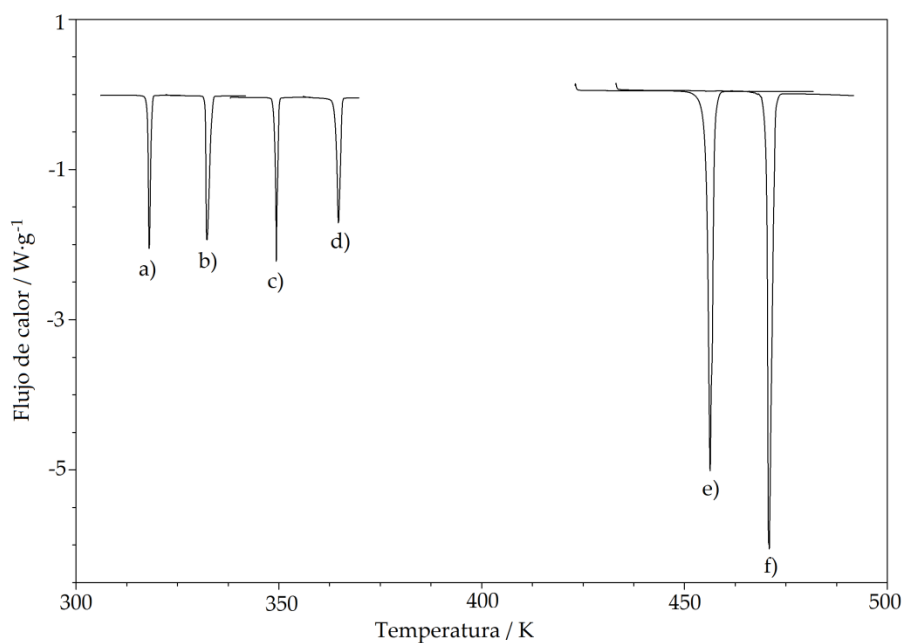
Compuesto	$\frac{x^a}{\text{Fracción molar}}$	$\frac{T_{\text{fus}}^a}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_s^1 H_m(T_{\text{fus}})^a}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_s^1 S_m(T_{\text{fus}})^b}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
Difenil disulfuro	$0.9999 \pm 0.0001$	$331.86 \pm 0.38$	$27.99 \pm 1.19$	$84.3 \pm 3.6$
2,2'-diaminodifenil disulfuro	$0.9989 \pm 0.0003$	$364.52 \pm 0.39$	$31.52 \pm 0.62$	$86.5 \pm 1.7$
4,4'-diaminodifenil disulfuro	$0.9994 \pm 0.0004$	$349.34 \pm 0.36$	$25.77 \pm 1.25$	$73.8 \pm 3.6$
2,2'-dinitrodifenil disulfuro	$0.9996 \pm 0.0002$	$470.71 \pm 0.38$	$39.45 \pm 0.55$	$83.8 \pm 1.2$
4,4'-dinitrodifenil disulfuro	$0.9990 \pm 0.0002$	$456.23 \pm 0.46$	$35.81 \pm 0.75$	$78.5 \pm 1.1$
4,4'-dimetildifenil disulfuro	$0.9999 \pm 0.0001$	$316.11 \pm 0.55$	$28.00 \pm 0.65$	$88.6 \pm 1.6$
Difenil sulfuro	$0.9995 \pm 0.0004$	$248.68 \pm 0.54$	$9.03 \pm 0.53$	$36.3 \pm 2.1$
4,4'-dihidroxi difenil sulfuro	$0.9985 \pm 0.0005$	$425.52 \pm 0.37$	$33.54 \pm 0.63$	$78.8 \pm 1.5$
4,4'-diaminodifenil sulfuro	$0.9992 \pm 0.0001$	$380.31 \pm 0.34$	$22.90 \pm 0.49$	$60.2 \pm 1.3$
4,4'-ditioldifenil sulfuro	$0.9996 \pm 0.0002$	$389.36 \pm 0.32$	$28.19 \pm 0.44$	$72.4 \pm 1.1$
2-aminodifenil sulfuro	$0.9999 \pm 0.0001$	$314.83 \pm 0.33$	$25.82 \pm 0.54$	$82.0 \pm 1.7$

<sup>a</sup>La incertidumbre asociada a cada valor corresponde la incertidumbre expandida con un nivel de confianza 0.95 y un factor de cobertura  $k=3.18$  para una distribución  $t$ -student.

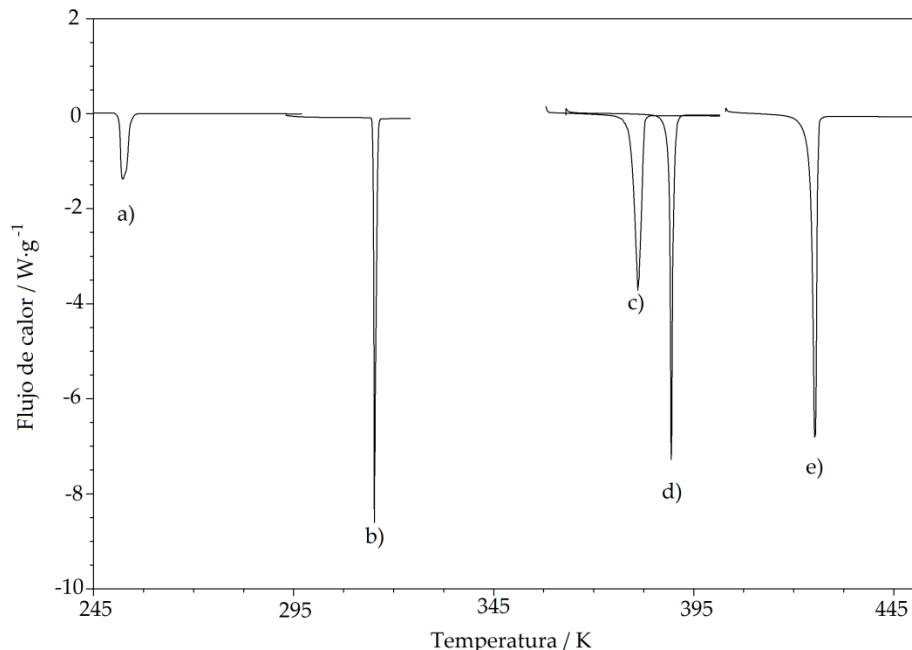
<sup>b</sup> La incertidumbre fue calculada como  $u = \sqrt{\Delta_s^1 S^2 \left( \left( \frac{u_{\Delta_s^1 H}}{\Delta_s^1 H} \right)^2 + \left( \frac{u_{T_{\text{fus}}}}{T_{\text{fus}}} \right)^2 \right)}$

Como se observa en la tabla 10, los valores de entropía de fusión de todos los compuestos son mayores a  $20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , y como lo indican Plato y Glasgow [13], se aseguró que en la fase sólida la impureza y el componente mayoritario fuesen insolubles, y en fase líquida fuesen miscibles, es decir, la fusión se ajusta a la ecuación de van't Hoff y por lo tanto, la medición de la pureza mediante DSC es asequible.

De acuerdo con los datos reportados en la tabla 10, todos los compuestos estudiados en este trabajo muestran una pureza mayor al 0.9990 a excepción del 2,2'-diaminodifenil disulfuro y del 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro, cuyas purezas fueron 0.9989 y 0.9985 respectivamente; estas purezas garantizan que las propiedades determinadas correspondan exclusivamente al compuesto referido.



**Figura 24.** Recopilación de termogramas de fusión de los difenil disulfuros estudiados: a) 4,4'-dimetildifenil disulfuro, b) Difenil disulfuro, c) 4,4'-diaminodifenil disulfuro, d) 2,2'-diaminodifenil disulfuro, e) 4,4'-dinitrodifenil disulfuro, f) 2,2'-dinitrodifenil disulfuro.

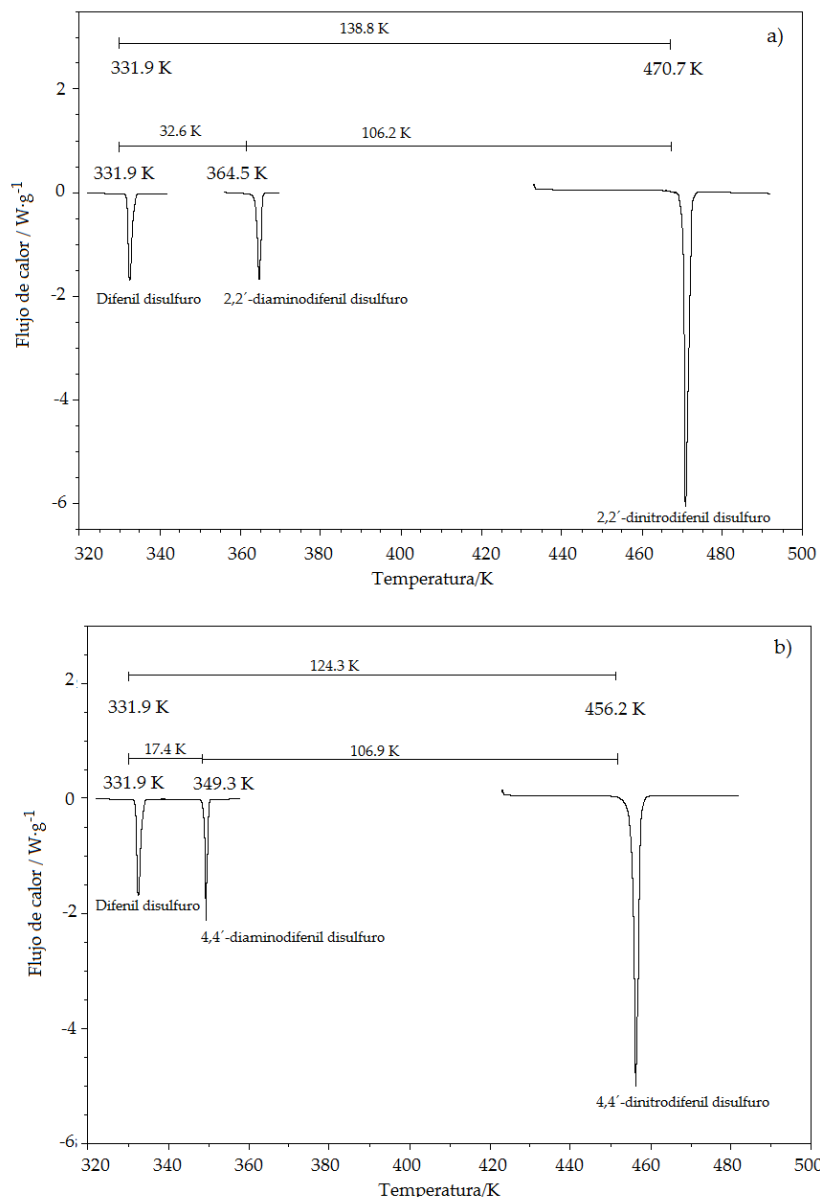


**Figura 25.** Recopilación de termogramas de fusión de los difenil sulfuros estudiados: a) difenil sulfuro, b) 2-aminodifenil sulfuro, c) 4,4'-diaminodifenil sulfuro, d) 4,4'-ditioldifenil sulfuro, e) 4,4'-dihidroxdifenil sulfuro.

Partiendo de la premisa de que la temperatura y la entalpía de fusión son propiedades que dependen de las interacciones intermoleculares de la fase cristalina, y de acuerdo con los datos obtenidos por DSC es posible realizar la siguiente discusión:

Un grupo nitro en la posición dos de cada anillo aromático del difenil disulfuro incrementa la temperatura de fusión por 138.8 K respecto a la temperatura de fusión del difenil disulfuro, mientras un grupo amino en la posición dos solo la eleva por 32.6 K, es decir, existe una diferencia de 106.2 K entre las temperaturas de fusión del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro y el 2,2-diaminodifenil disulfuro.

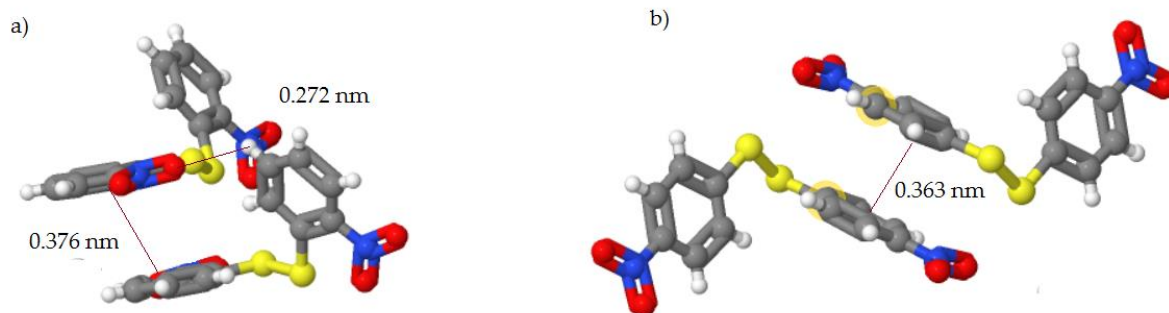
Un grupo nitro en la posición cuatro de cada anillo aromático eleva la temperatura de fusión 124.3 K, mientras que los grupos amino en las mismas posiciones solo lo hacen por 17.4 K, es decir, hay una diferencia de 106.9 K entre las temperaturas de fusión del 4,4'-dinitrodifenil disulfuro y el 4,4'-diaminodifenil disulfuro. Estas diferencias se pueden apreciar mejor en la figura 26.



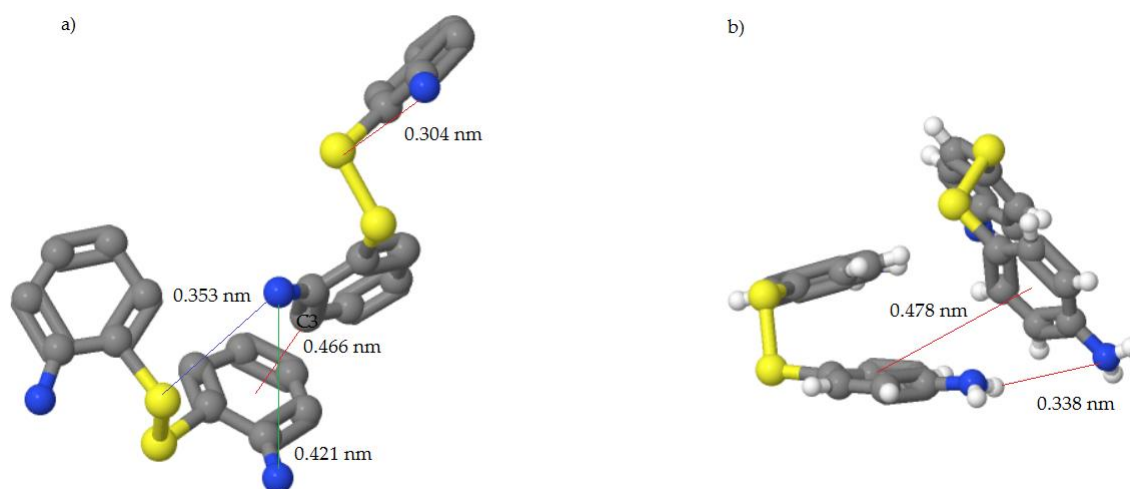
**Figura 26.** Comparación de las temperaturas de fusión entre el difenil disulfuro y sus derivados amino y nitro.

La figura 26 sugiere que la presencia de un grupo nitro en la posición dos o en la posición cuatro incrementa la temperatura de fusión en promedio 106.6 K respecto a la presencia de un sustituyente amino en la misma posición. La explicación de este fenómeno se puede hacer con base en las estructuras cristalinas tomadas del «*The Cambridge Crystallographic Data Centre*» [114] y que se muestran en las figuras 27a y 27b; en ellas se puede observar que en los derivados nitrados los anillos aromáticos tienen la distribución espacial adecuada para tener interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$ ; los datos cristalográficos reportan distancias entre estos anillos de 0.376 nm y 0.363 nm para el 2,2'-dinitrodifenil disulfuro [79] y 4,4'-dinitrodifenil disulfuro [80] respectivamente. Por otro lado, en la

figura 28 se muestra que en los difenil disulfuros con grupos amino los anillos aromáticos no tienen la orientación adecuada que permita las interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$ .

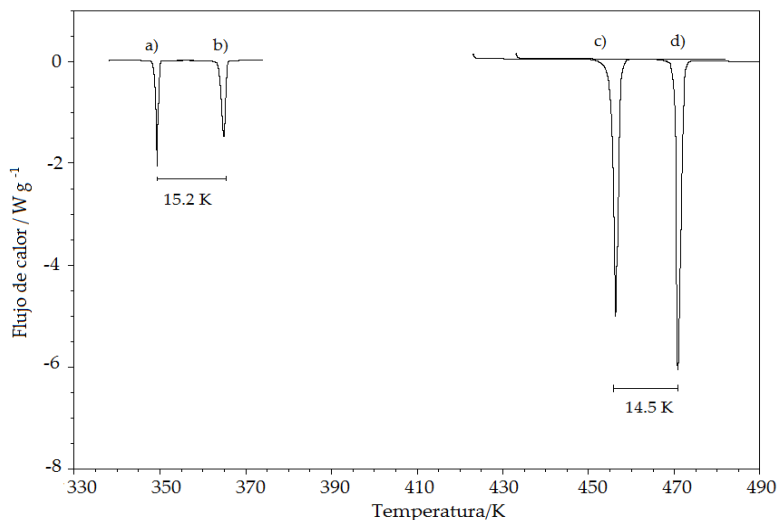


**Figura 27.** Detalle de una celda cristalina para a) 2,2'-dinitrodifenil disulfuro [79] y b) 4,4'-dinitrodifenil disulfuro [80], donde se muestran las distancias entre los anillos aromáticos.



**Figura 28.** Detalle de una celda cristalina para a) 2,2'-diaminodifenil disulfuro [77] y b) 4,4'-diaminodifenil disulfuro [78].

Si se analizan ahora las posiciones dos y cuatro con la presencia de un mismo sustituyente se observa (figura 29) que la sustitución de grupos nitro o amino en las posiciones dos incrementa la temperatura de fusión en 14.5 K y 15.2 K respectivamente respecto a la sustitución del mismo grupo en las posiciones cuatro. Una tendencia similar ocurre con las entalpías de fusión, donde el 2,2'-dinitrodifenil disulfuro tienen una entalpía de fusión más alta con respecto al 4,4'-dinitrodifenil disulfuro por 3.64  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y el 2,2'-diaminodifenil disulfuro tiene una entalpía de fusión más alta respecto al 4,4'-diaminodifenil disulfuro por 5.75  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Con lo anterior se puede inferir que el incremento en estas propiedades se debe a alguna interacción de la misma naturaleza y aproximadamente de la misma magnitud, la cual se ve favorecida por la presencia de cualquiera de estos dos grupos en la posición dos respecto a su análogo de la posición cuatro.



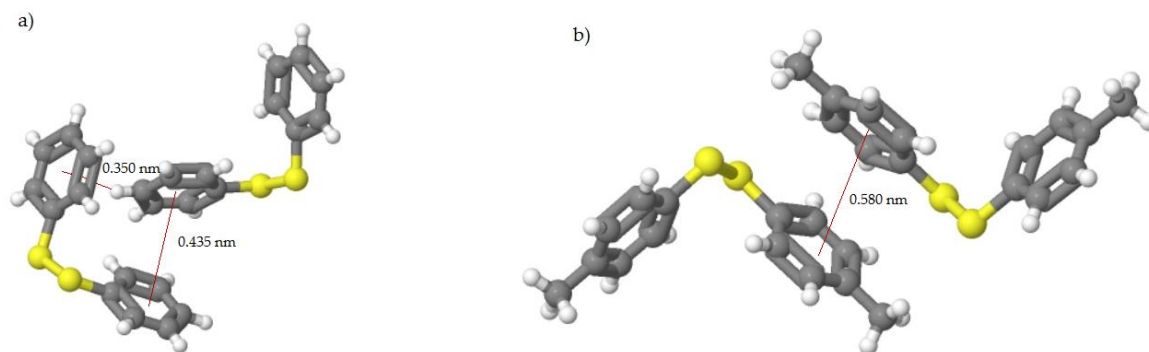
**Figura 29.** Diferencia de las temperaturas de fusión entre el a) 4,4'-diaminodifenil disulfuro y b) 2,2'-diaminodifenil disulfuro, y entre el c) 4,4'-dinitrodifenil disulfuro y d) 2,2'-dinitrodifenil disulfuro.

De acuerdo con las estructuras cristalinas reportadas para los compuestos nitrados (figura 27) se observa que las distancias entre los anillos aromáticos del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro y el 4,4'-dinitrodifenil disulfuro son 0.376 nm y 0.363 nm respectivamente. Lo que indica la presencia de las interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$ , sin embargo, en el 2,2'-dinitrodifenil disulfuro existe una interacción adicional: un puente de hidrógeno N-O $\cdots$ H, donde el átomo de hidrógeno está enlazado covalentemente al carbono cinco del fenilo de una molécula vecina y la distancia O $\cdots$ H es de 0.272 nm [79]; esta interacción adicional no se observa en el 4,4'-dinitrodifenil disulfuro. Ésta es la razón por la que el 2,2'-dinitrodifenil disulfuro tiene los valores más altos de temperatura y entalpía de fusión respecto al 4,4'-dinitrodifenil disulfuro.

De manera similar, las estructuras cristalinas de los compuestos con grupo amino (figura 28) muestran que en el 2,2'-diaminodifenil disulfuro y en el 4,4'-diaminodifenil disulfuro no se observan interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$  [78]. En el 2,2'-diaminodifenil disulfuros de acuerdo con Gomes de Mesquita [77] el carbono tres de un anillo aromático se localiza a 0.466 nm del plano del anillo aromático de otra molécula, lo que haría suponer que el protón de aquel carbono tiene una interacción en forma de T con la nube aromática de aquel anillo. Además, de acuerdo con el autor se observan otras dos interacciones: la primera es entre dos grupos amino de moléculas vecinas y la segunda entre un grupo amino y un asufre del enlace disulfuro. En el 4,4'-diaminodifenil disulfuro la distancia entre los anillos de dos moléculas vecinas es de 0.478 nm, sin embargo, al parecer no tienen la orientación adecuada como para observar una interacción del tipo  $\pi$ - $\pi$ . Y además existe un enlace de hidrógeno ente dos grupos amino de moléculas vecinas. Lo anterior podría explicar por qué el 2,2'-diaminodifenil disulfuro tiene los valores más altos de temperatura y entalpía de fusión respecto a su análogo de la posición cuatro.

Por lo tanto, la razón por la cual los isómeros de las posiciones dos tienen los valores más altos de temperatura y entalpía de fusión respecto a sus análogos de la posición cuatro es la presencia de un puente de hidrógeno. En los derivados con grupo nitro esta interacción es del tipo N-O $\cdots$ H y en los derivados con grupo amino es del tipo N-H $\cdots$ S.

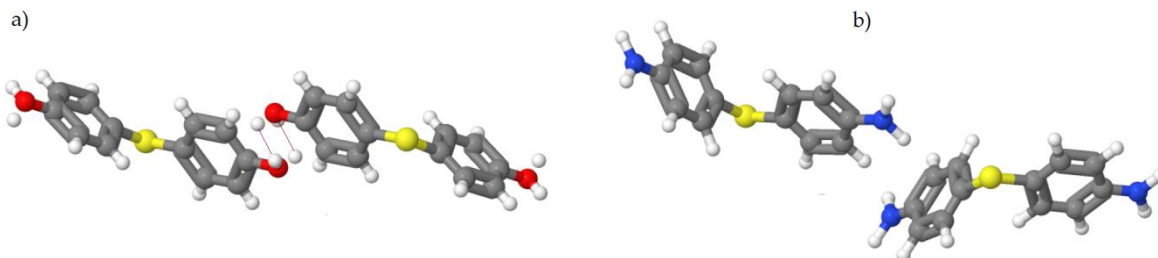
Finalmente, de la familia de disulfuros, el 4,4'-dimetildifenil disulfuro es la especie que presenta los valores más bajos de temperatura de fusión, incluso más bajos que aquellos encontrados para el difenil disulfuro, lo cual puede atribuirse a que los grupos metilo no favorecen las interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$ , como se muestra en la figura 30. De acuerdo a las estructuras cristalográficas de estos compuestos, la distancia entre los anillos aromáticos de moléculas vecinas en la red cristalina del difenil disulfuro es de 0.435 nm, mientras que en el 4,4'-dimetildifenil disulfuro la distancia es de 0.580 nm.



**Figura 30.** Detalle de una celda cristalina para a) difenil disulfuro [76] y b) 4,4'-dimetildifenil disulfuro [81].

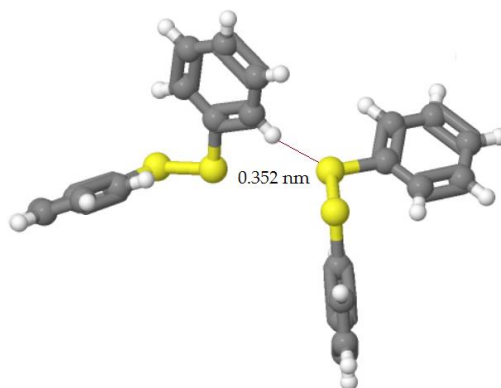
Para la familia de compuestos difenil sulfuro se observa que las interacciones intermoleculares en el difenil sulfuro son tan débiles de tal forma que éste es líquido a temperatura ambiente, su  $T_{fus} = 248.68 \pm 0.54$  K. Sin embargo, cuando se tiene la presencia de un grupo amino en la posición dos (2-aminodifenil sulfuro), la temperatura de fusión se eleva hasta  $314.83 \pm 0.33$  K, y la entalpía de fusión cambia desde  $(9.03 \pm 0.53)$  kJ·mol<sup>-1</sup> hasta  $(25.82 \pm 0.54)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, es decir, la presencia de un solo grupo amino incrementa la temperatura y la entalpía de fusión en 66.1 K y 16.79 kJ·mol<sup>-1</sup> respectivamente.

Cuando en el difenil sulfuro se sustituyen grupos hidroxilo, amino y tior, la temperatura y entalpía de fusión se incrementa y muestran el siguiente orden:  $T_{fus}(4,4'$ -dihidroxdifenil sulfuro) >  $T_{fus}(4,4'$ -ditioldifenil sulfuro) >  $T_{fus}(4,4'$ -diaminodifenil sulfuro). Este comportamiento se puede explicar con la disposición espacial en la celda cristalina de cada uno de ellos como se muestra en la figura 31 y que fueron tomados de «The Cambridge Crystallographic Data Centre» [114], en ella se observa que el 4,4'-dihidroxdifenil sulfuro y el 4,4'-ditioldifenil sulfuro presentan puentes de hidrógeno de la forma O-H...O y S-H...S respectivamente, sin embargo, debido a que el átomo de oxígeno es más electronegativo que el átomo de azufre, los primeros son más fuertes, por lo tanto, el 4,4'-dihidroxdifenil sulfuro tiene una mayor temperatura y entalpía de fusión. En tanto que en la estructura cristalina del 4,4'-diaminodifenil sulfuro no se observan las interacciones por puente de hidrógeno, razón por la cual presenta los valores más bajos de temperatura y entalpía de fusión de esta serie de sulfuros sustituidos en la posición cuatro.



**Figura 31.** Detalle de una celda cristalina para a) 4,4'-dihidroxdifenil sulfuro [83] y b) 4,4'-diaminodifenil sulfuro [84].

Por otro lado, si se analizan los datos de fusión del difenil disulfuro y el difenil sulfuro se observa que la presencia de un enlace de S-S incrementa la temperatura de fusión 83.2 K y provoca que la entalpía de fusión se triplique. De acuerdo al detalle de la celda cristalina del difenil disulfuro [76], mostrado en la figura 32, existe una distancia de 0.352 nm entre un átomo de azufre del enlace disulfuro y el carbono dos de una molécula vecina lo cual puede implicar una posible interacción C-H...S. Adicionalmente, el plano de un anillo de benceno y un átomo de hidrógeno de una molécula vecina tienen una distancia de 0.350 nm y tienen la orientación espacial adecuada para suponer una interacción de la nube aromática  $\pi$  del anillo con el átomo de hidrógeno en forma de T. Debido a lo anterior se puede concluir que el difenil disulfuro tenga valores más altos de temperatura y entalpía de fusión respecto al difenil sulfuro.



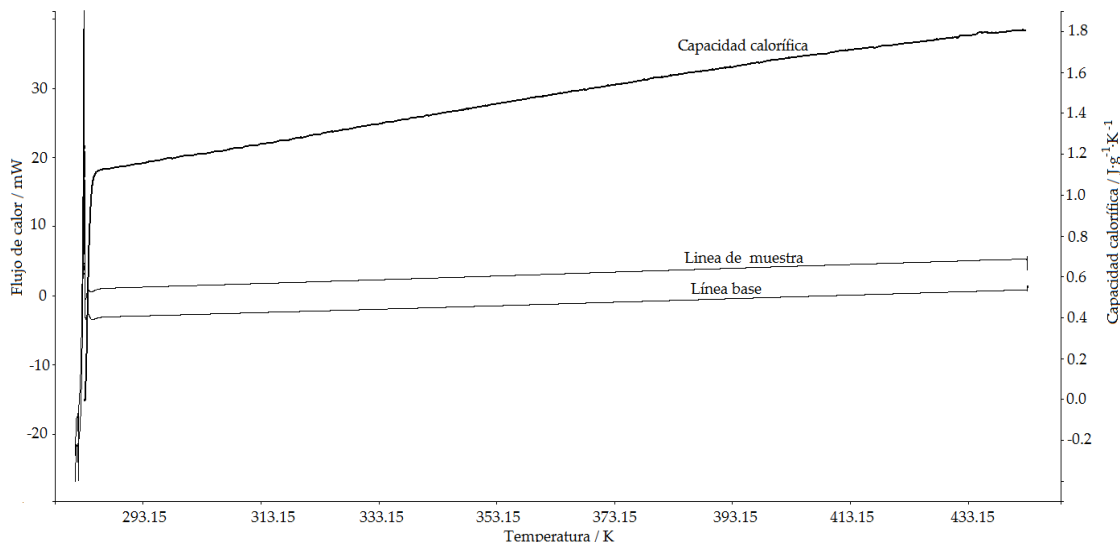
**Figura 32.** Detalle de una celda cristalina de difenil disulfuro, tomado de «The Cambridge Crystallographic Data Centre» [76].

## 5.2 Capacidad calorífica de las fases sólida y líquida

En la figura 33 se muestra un termograma característico de las mediciones de capacidad calorífica para el antraceno en fase sólida, en la cual se muestra la línea base, la línea de la muestra y la línea de capacidad calorífica en función de la temperatura.

Para verificar la exactitud del método se midieron las capacidades caloríficas de zafiro a distintas temperaturas en dos experimentos distintos (tabla 11), los resultados de estos

experimentos fueron comparados con los valores recomendados para este material de referencia y el porcentaje de error fue menor o igual a 1 % en todos los casos, con lo cual se garantiza la exactitud de la técnica.



**Figura 33.** Temograma característico de las mediciones de capacidad calorífica. Se muestra la línea base, la línea de la muestra y la capacidad calorífica.

**Tabla 11.** Valores de capacidad calorífica de zafiro a distintas temperaturas obtenidos por DSC y su comparación con los valores recomendados.

$T$ K	$C_p(\text{Recomendado})[75]$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_p(\text{Exp. 1})$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_p(\text{Exp. 2})$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
298.15	79.01	78.61 (0.51 %)	79.02 (0.01 %)
350.0	88.84	89.01 (0.19 %)	88.23 (0.69 %)
400.0	96.08	96.14 (0.06 %)	97.07 (1.03 %)
450.0	101.71	101.0 (0.70 %)	-

Entre paréntesis se muestra el % error el cual fue calculado como  $\% \text{ error} = \frac{|\text{valor experimental} - \text{valor recomendado}|}{\text{valor recomendado}} * 100$

Se analizaron cinco muestras de compuesto, a partir de los cuales se obtuvo el valor promedio y la incertidumbre expandida, para un nivel de confianza de 0.95 y factor de cobertura de  $k=2.78$  con respecto a una distribución  $t$ -student e incluye la incertidumbre estándar, la precisión del equipo en temperatura y flujo de calor y la precisión de la balanza en que se pesaron las muestras [95].

Las capacidades caloríficas de la fase sólida del antraceno, el pireno y el ácido benzoico como función de la temperatura de muestran en la tabla 12. El gráfico de las capacidades caloríficas para estos compuestos se muestra en la figura 34. Estos datos fueron ajustados a ecuaciones lineales, cuadráticas y cúbicas. Para seleccionar la ecuación que mejor representara este comportamiento, se calculó el coeficiente de correlación  $r^2$  para cada una de ellas. El ajuste lineal se descartó debido a que  $r^2$  en todos los casos apenas alcanzaba un valor aproximadamente de 0.9900; por otra parte,

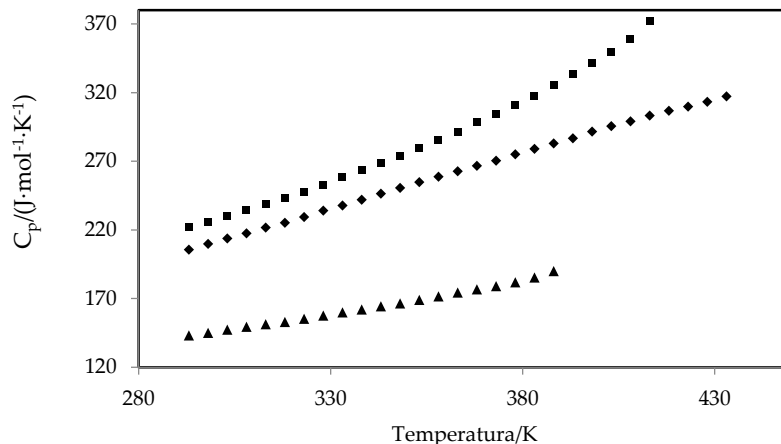
entre la ecuación cuadrática y cúbica la diferencia en  $r^2$  no fue notable, por ejemplo, para el caso del antraceno,  $r^2$  para los ajustes cuadrático y cúbico fue de 0.9998 y 0.9999. Por lo tanto se eligió el ajuste cúbico ya que es el que mejor reproduce los valores de capacidad calorífica en función de la temperatura dentro de los límites de precisión del equipo. En las ecuaciones 51-53 se muestra la ecuación y el valor de  $r^2$ .

**Tabla 12.** Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida del antraceno, el pireno y el ácido benzoico.

$T^a$ K	Antraceno	Pireno	Ácido benzoico
	$C_p(s)^b$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_p(s)^c$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_p(s)^d$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
293.15	205.7	221.9	143.2
298.15	209.9	225.8	145.2
303.15	213.9	230.2	147.5
308.15	217.6	234.3	149.6
313.15	221.7	238.7	151.4
318.15	225.4	243.0	153.0
323.15	229.6	247.5	155.4
328.15	234.2	252.6	157.8
333.15	237.9	258.1	160.0
338.15	242.2	263.6	162.2
343.15	246.5	268.9	164.4
348.15	250.7	274.1	166.6
353.15	254.9	279.8	169.1
358.15	258.8	285.4	171.7
363.15	262.9	291.4	174.4
368.15	266.9	298.2	176.8
373.15	270.6	304.6	179.2
378.15	275.2	310.7	182.0
383.15	279.2	317.5	185.4
388.15	283.2	325.7	190.1
393.15	286.9	333.7	
398.15	291.7	341.5	
403.15	295.8	349.9	
408.15	299.3	359.2	
413.15	303.3	372.2	
418.15	306.8		
423.15	309.9		
428.15	313.4		
433.15	317.4		

<sup>a</sup>Incertidumbre estándar  $u(T)=0.01$  K. <sup>b</sup>Incertidumbre expandida  $U(C_p)=5.6$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, <sup>c</sup>Incertidumbre expandida  $U(C_p)=3.0$ ,

<sup>d</sup>Incertidumbre expandida  $U(C_p)=1.3$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. En los tres casos, el factor de cobertura es  $k=2.78$  y el nivel de confianza de 0.95, para una distribución  $t$  student.



**Figura 34.** Gráfica de  $C_p$  en función de la temperatura para el antraceno (◆), el pireno (■) y el ácido benzoico (▲).

$$C_p(\text{Antraceno, s})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 253.5534 - 1.6790 T/\text{K} + 7.1771 \cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 - 0.6836 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^3 \quad r^2=0.9999 \quad (51)$$

$$C_p(\text{Pireno, s})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -790.4710 + 8.4065 T/\text{K} - 25.1019 \cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 + 2.7963 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^3 \quad r^2=0.9997 \quad (52)$$

$$C_p(\text{Ácido benzoico, s})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -523.6106 + 5.6137 T/\text{K} - 16.5147 \cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 + 1.7477 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^3 \quad r^2=0.9994 \quad (53)$$

Los valores de capacidad calorífica de la fase cristalina a 298.15 K fueron comparados con valores reportados en la literatura como se muestra en la tabla 13. En ella se muestra que los valores obtenidos en este trabajo concuerdan con otros datos reportados considerando el nivel de confianza del valor; la diferencia más notable fue observada para el pireno, el valor obtenido en este trabajo es diferente por  $3.56 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $3.90 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  y  $9.06 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  de los valores reportados por Smith *et al.* [117] y Wong *et al.* [106] y Frenkel *et al.* [116] respectivamente.

**Tabla 13.** Comparación de datos de capacidad calorífica de la fase sólida a 298.15 K del antraceno, el pireno y el ácido benzoico

	$\frac{C_{p,m}(s)}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	Ref.
Antraceno	210.5	[97]
	211.7	[115]
	$207.55 \pm 1.27$	[116]
	$209.9 \pm 5.6^a$	Este trabajo
Pireno	229.70	[106]
	$234.86 \pm 3.09$	[116]
	229.36	[117]
	$225.8 \pm 3.0^a$	Este trabajo
Ácido benzoico	146.65	[118]
	146.79	[119]
	145.33	[120]
	$145.2 \pm 1.3^a$	Este trabajo

Incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución *t*-student.

En las tablas 14-24 se muestran los valores de capacidad calorífica de las fases sólida y líquida de todos los disulfuros y sulfuros estudiados, donde la incertidumbre se calculó de la misma manera que para el antraceno, el pireno y el ácido benzoico [95]. En las mismas tablas se muestran los ajustes cuadráticos (y en algunos casos cúbicos) para la capacidad calorífica y el coeficiente de correlación asociado.

**Tabla 14.** Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del difenil disulfuro.

Fase sólida		Fase líquida	
$\frac{T^a}{K}$	$\frac{C_p^b}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{T^a}{K}$	$\frac{C_p^c}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
258.15	203.1	338.15	333.9
263.15	208.1	343.15	342.3
268.15	212.6	348.15	342.7
273.15	217.8	353.15	343.3
278.15	221.9	358.15	344.1
283.15	226.9	363.15	344.8
288.15	231.4	368.15	346.1
293.15	235.7	373.15	347.2
298.15	242.3	378.15	347.6
303.15	247.2	383.15	348.9
308.15	254.2	388.15	350.3
313.15	260.0	393.15	352.7
318.15	266.1	398.15	355.1

$C_p(s)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = -1431.7702 + 16.3992 T/K - 57.1637 \cdot 10^{-3} (T/K)^2 + 7.0396 \cdot 10^{-5} (T/K)^3$      $r^2 = 0.9995$      $C_p(l)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = -2699.7150 + 25.4319 T/K - 71.2109 \cdot 10^{-3} (T/K)^2 + 6.6822 \cdot 10^{-5} (T/K)^3$      $r^2 = 0.9995$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.01$  K. <sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p) = 0.5$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p) = 0.9$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, ambas con un factor de cobertura  $k = 2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución *t*-student.

**Tabla 15.** Capacidad calorífica a presión constante de las fases sólida y líquida del 2,2'-diaminodifenil disulfuro.

Fase sólida		Fase líquida	
$\frac{T^a}{K}$	$\frac{C_p^b}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{T^a}{K}$	$\frac{C_p^c}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
258.15	202.7	318.15	240.7
263.15	204.7	323.15	245.9
268.15	206.5	328.15	251.0
273.15	209.4	333.15	255.5
278.15	211.5	338.15	260.4
283.15	214.0	343.15	266.2
288.15	217.5	348.15	271.0
293.15	220.1		
298.15	223.7		
303.15	226.9		
308.15	231.3		
313.15	235.9		

$C_p(s)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 857.1687 - 6.3818 T/K + 18.9479 \cdot 10^{-3} (T/K)^2 - 1.5652 \cdot 10^{-5} (T/K)^3$  ;  $r^2 = 0.9996$      $C_p(l)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 4119.42229 - 28.0866 T/K + 70.3057 \cdot 10^{-3} (T/K)^2 - 5.7691 \cdot 10^{-5} (T/K)^3$      $r^2 = 0.9990$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.01$  K. <sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p) = 0.5$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p) = 0.9$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, ambas con un factor de cobertura  $k = 2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución *t*-student.

**Tabla 16.** Capacidad calorífica a presión constante de las fases sólida y líquida del 4,4'-diaminodifenil disulfuro.

Fase sólida		Fase líquida			
$\frac{T^a}{\text{K}}$	$\frac{C_p^b}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{T^a}{\text{K}}$	$\frac{C_p}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{T^a}{\text{K}}$	$\frac{C_p^c}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
258.15	253.5	355.15	419.3	433.15	456.0
263.15	259.8	358.15	420.9	438.15	459.0
268.15	264.5	363.15	423.1	443.15	461.0
273.15	270.9	368.15	425.8	448.15	463.6
278.15	274.6	373.15	428.3	453.15	465.4
283.15	280.1	378.15	429.7	458.15	468.8
288.15	285.1	383.15	432.2		
293.15	289.0	388.15	435.0		
298.15	294.0	393.15	437.0		
303.15	300.2	398.15	440.2		
308.15	305.5	403.15	442.3		
313.15	310.3	408.15	444.4		
318.15	313.9	413.15	447.4		
323.15	318.2	418.15	450.0		
328.15	323.9	423.15	452.6		
333.15	327.4	428.15	453.7		

$$C_p(s)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 35.0033 + 0.2970 T/\text{K} + 3.4838\cdot 10^{-3} - 0.5216\cdot 10^{-5}(T/\text{K})^3 \quad (T/\text{K})^2;$$

$$r^2=0.9992$$

$$C_p(l)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 407.6978 - 0.7121 T/\text{K} + 2.9780\cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 - 0.2478\cdot 10^{-5}(T/\text{K})^3 \quad r^2=0.9993$$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T)=0.01$  K. <sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)=0.5$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, <sup>c</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)=1.5$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, ambas con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución *t*-student.

**Tabla 17.** Capacidad calorífica a presión constante de las fases sólida y líquida del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro.

Fase sólida		Fase líquida			
$\frac{T^a}{\text{K}}$	$\frac{C_p^b}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{T^a}{\text{K}}$	$\frac{C_p^b}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{T^a}{\text{K}}$	$\frac{C_p^c}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
283.15	300.3	373.15	387.5	485.15	566.4
288.15	306.2	378.15	390.5	488.15	572.4
293.15	309.9	383.15	395.7	491.15	581.4
298.15	316.8	388.15	399.7	494.15	590.6
303.15	321.3	393.15	403.4	497.15	600.2
308.15	327.0	398.15	408.2	500.15	602.5
313.15	331.3	403.15	411.9	503.15	605.5
318.15	335.6	408.15	416.4		
323.15	341.1	413.15	420.9		
328.15	346.3	418.15	425.0		
333.15	350.1	423.15	429.7		
338.15	354.7	428.15	433.3		
343.15	360.1	433.15	438.2		
348.15	363.8	438.15	441.8		
353.15	367.7	443.15	446.1		
358.15	372.3	448.15	451.2		
363.15	377.5	453.15	455.9		
368.15	382.2				

$$C_p(s)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -250.2273 + 3.1898 T/\text{K} - 5.7194\cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 + 0.4671\cdot 10^{-5}(T/\text{K})^3 \quad r^2=0.9999$$

$$C_p(l)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 1200.2827\cdot 10^3 - 7320.4900 T/\text{K} + 14.8834 (T/\text{K})^2 - 10.0823\cdot 10^{-3} T^3; \quad r^2=0.9965$$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T)=0.01$  K. <sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)=3.0$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, <sup>c</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)=3.5$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, ambas con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución *t*-student.

**Tabla 18.** Capacidad calorífica a presión constante de las fases sólida y líquida del 4,4'-dinitrodifenil disulfuro.

Fase sólida				Fase líquida	
$\overline{T^a}$ K	$\overline{C_p^b}$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\overline{T^a}$ K	$\overline{C_p^b}$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\overline{T^a}$ K	$\overline{C_p^c}$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
288.15	302.1	368.15	357.2	473.15	532.9
293.15	302.7	373.15	362.5	476.15	541.4
298.15	303.5	378.15	366.4	479.15	549.2
303.15	305.1	383.15	371.3	482.15	556.6
308.15	307.7	388.15	376.7	485.15	563.7
313.15	309.5	393.15	381.7	488.15	569.6
318.15	311.7	398.15	387.2	491.15	576.1
323.15	315.9	403.15	392.6	494.15	580.4
328.15	319.8	408.15	401.1	497.15	583.9
333.15	323.0	413.15	407.7	500.15	587.2
338.15	327.6	418.15	414.5	503.15	588.6
343.15	332.9	423.15	421.5	506.15	588.6
348.15	337.2	428.15	428.6		
353.15	342.0	433.15	436.0		
358.15	346.7	438.15	443.5		
363.15	351.6	443.15	451.2		

$C_p(s)/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}= 775.9189-4.1127 T/K + 10.2484\cdot 10^{-3} (T/K)^2 - 0.5926\cdot 10^{-5}(T/K)^3$       $r^2=0.9993$

$C_p(l)/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}= 71679.9206-461.1313 T/K + 989.9387\cdot 10^{-3} (T/K)^2 + 70.4097\cdot 10^{-5}(T/K)^3$       $r^2=0.9998$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T)=0.01$  K. <sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)= 2.3$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)= 9.0$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, ambas con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución *t*-student.

**Tabla 19.** Capacidad calorífica a presión constante de las fases sólida y líquida del 4,4'-dimetildifenil disulfuro.

Fase sólida		Fase líquida			
$\overline{T^a}$ K	$\overline{C_p^b}$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\overline{T^a}$ K	$\overline{C_p^c}$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$\overline{T^a}$ K	$\overline{C_p^c}$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
258.15	273.4	323.15	365.7	378.15	397.0
263.15	275.4	328.15	369.4	383.15	399.7
268.15	277.1	333.15	372.0	388.15	402.6
273.15	280.1	338.15	375.0	393.15	405.2
278.15	282.5	343.15	378.5	398.15	406.9
283.15	285.9	348.15	380.7	403.15	409.6
288.15	290.2	353.15	383.9	408.15	412.2
293.15	294.5	358.15	385.7	413.15	415.2
298.15	301.2	363.15	389.1	418.15	418.4
303.15	309.6	368.15	391.5	423.15	422.5
		373.15	394.4		

$C_p(s)/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}= -5506.2438+64.6420 T/K - 242.4282\cdot 10^{-3} (T/K)^2 + 30.5051\cdot 10^{-5}(T/K)^3$       $r^2=0.9994$

$C_p(l)/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}= -784.4942 + 8.3738 T/K - 20.8622\cdot 10^{-3} (T/K)^2 + 1.8456\cdot 10^{-5}(T/K)^3$       $r^2=0.9994$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T)=0.01$  K. <sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)= 0.8$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)= 1.8$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, ambas con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución *t*-student.

**Tabla 20.** Capacidad calorífica a presión constante de la fase líquida del difenil sulfuro.

Fase líquida	
$\frac{T^a}{\bar{K}}$	$\frac{C_p^b}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
273.15	247.5
278.15	249.3
283.15	250.1
288.15	250.3
293.15	252.3
298.15	254.6
303.15	257.2
308.15	260.1
313.15	263.5
318.15	267.1
323.15	270.8
328.15	274.3

$$C_p(l)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=1689.0591 - 13.1778 T/\text{K} + 38.4110\cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 + 3.4706\cdot 10^{-5}(T/\text{K})^3 \quad r^2=0.9978$$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T)=0.01$  K. <sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)=0.8$  J·mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución *t*-student.

**Tabla 21.** Capacidad calorífica a presión constante de las fases sólida y líquida del 4,4'-dihidroxi-difenil sulfuro.

Fase sólida		Fase líquida	
$\frac{T^a}{\bar{K}}$	$\frac{C_p^b}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{T^a}{\bar{K}}$	$\frac{C_p^c}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
258.15	209.2	338.15	283.6
263.15	214.4	343.15	288.8
268.15	218.9	348.15	292.9
273.15	224.5	353.15	297.1
278.15	229.1	358.15	300.7
283.15	233.8	363.15	304.9
288.15	239.1	368.15	308.9
293.15	244.0	373.15	313.0
298.15	249.0	378.15	315.9
303.15	253.4	383.15	319.1
308.15	258.5	388.15	323.0
313.15	263.1	393.15	327.4
318.15	266.1	398.15	332.2
323.15	271.1	403.15	338.0
328.15	275.8	408.15	346.6
333.15	279.4		

$$C_p(s)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}= -513.8304 + 5.2405 T/\text{K} - 12.5086\cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 + 1.1787\cdot 10^{-5}(T/\text{K})^3 \quad r^2=0.9992$$

$$C_p(l)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}= 5198.6069-30.7275 T/\text{K} + 65.5470\cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 + 4.6080\cdot 10^{-5}(T/\text{K})^3 \quad r^2=0.9972$$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T)=0.01$  K. <sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)=0.6$  J·mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, <sup>c</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)=2.5$  J·mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, ambas con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución *t*-student.

**Tabla 22.** Capacidad calorífica a presión constante de las fases sólida y líquida del 4,4'-diaminodifenil sulfuro.

Fase sólida		Fase líquida	
$\frac{T^a}{\bar{K}}$	$\frac{C_p^b}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{T^a}{\bar{K}}$	$\frac{C_p^c}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
258.15	231.9	386.15	409.7
263.15	235.7	391.15	411.7
268.15	239.3	396.15	414.5
273.15	244.1	401.15	416.5
278.15	247.8	406.15	418.7
283.15	252.0	411.15	420.0
288.15	256.9	416.15	421.5
293.15	261.2	421.15	421.8
298.15	266.4	426.15	423.1
303.15	271.1	431.15	424.9
308.15	276.4	436.15	426.0
313.15	280.9	441.15	427.2
318.15	285.1	446.15	429.0
323.15	290.5	451.15	429.4
328.15	295.5	456.15	431.7
333.15	299.9	461.15	432.9
338.15	304.6	466.15	434.8
343.15	309.7	471.15	436.4
348.15	314.0	476.15	438.0
353.15	318.7	481.15	440.3
358.15	324.8		
363.15	330.3		
368.15	337.7		

$C_p(\text{s})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 48.0756 + 0.6756 T/\text{K} - 0.2403 \cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 + 0.1439 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^3 \quad r^2 = 0.9996$ 
 $C_p(\text{l})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 2754.4152 + 21.4359 T/\text{K} - 48.684210^{-3} (T/\text{K})^2 + 3.7272 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^3; \quad r^2 = 0.9981$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p) = 0.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , <sup>c</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p) = 4.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , ambas con un factor de cobertura  $k = 2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución  $t$ -student.

**Tabla 23.** Capacidad calorífica a presión constante de las fases sólida y líquida del 2-Aminodifenil sulfuro.

Fase sólida		Fase líquida			
$\frac{T^a}{\bar{K}}$	$\frac{C_p^b}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{T^a}{\bar{K}}$	$\frac{C_p^c}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	$\frac{T^a}{\bar{K}}$	$\frac{C_p^c}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
283.15	226.2	321.15	323.6	366.15	346.5
288.15	230.3	326.15	328.1	371.15	346.9
293.15	234.2	331.15	330.8	376.15	348.8
298.15	237.4	336.15	333.4	381.15	350.5
303.15	242.2	341.15	335.8	386.15	352.3
308.15	249.2	346.15	337.8	391.15	353.6
		351.15	339.7	396.15	355.1
		356.15	342.0	401.15	356.3
		361.15	343.9	406.15	357.6

$C_p(\text{s})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -35021.4690 + 360.1755 T/\text{K} - 1.2288 (T/\text{K})^2 + 1.4000 \cdot 10^{-3} (T/\text{K})^3 \quad r^2 = 0.9996$ 
 $C_p(\text{l})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -1250.4095 + 11.6858 T/\text{K} - 29.0402 \cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 + 2.4665 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^3 \quad r^2 = 0.9986$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.01 \text{ K}$ . <sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p) = 1.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , <sup>c</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p) = 2.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , ambas con un factor de cobertura  $k = 2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución  $t$ -student.

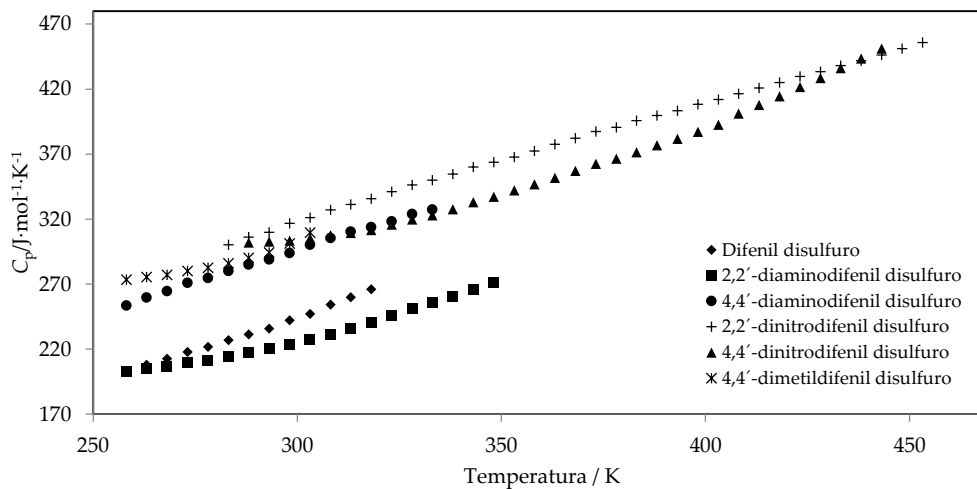
**Tabla 24.** Capacidad calorífica a presión constante de las fases sólida y líquida del 4,4'-ditioldifenil sulfuro.

Fase sólida				Fase líquida	
$\frac{T^a}{K}$	$\frac{C_p^b}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{T^a}{K}$	$\frac{C_p^b}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{T^a}{K}$	$\frac{C_p^c}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
258.15	266.8	323.15	311.8	398.15	391.8
263.15	269.8	328.15	317.0	403.15	392.0
268.15	271.8	333.15	320.9	408.15	393.1
273.15	274.7	338.15	325.5	413.15	396.5
278.15	276.7	343.15	330.2	418.15	400.4
283.15	278.7	348.15	334.3	423.15	402.4
288.15	281.1	353.15	338.6	428.15	405.5
293.15	285.3	358.15	342.9	433.15	406.9
298.15	289.5	363.15	346.6	438.15	407.7
303.15	293.1	368.15	351.4	443.15	408.7
308.15	298.7	373.15	355.2		
313.15	302.8	378.15	362.8		
318.15	307.0				

$C_p(s)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 1280.4489 - 10.3297 T/K + 33.2734 \cdot 10^{-3} (T/K)^2 + 3.2768 \cdot 10^{-5} (T/K)^3$       $C_p(l)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 33719.3885 - 239.7382 T/K + 573.5211 \cdot 10^{-3} (T/K)^2 - 45.6186 \cdot 10^{-5} (T/K)^3$   
 $r^2=0.9991$       $r^2=0.9935$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T)=0.01$  K. <sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)=0.9$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_p)=6.1$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, ambas con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución  $t$ -student.

En la figura 35-38 se muestra el gráfico de las capacidades caloríficas de las fases sólida y líquida para cada compuesto.

**Figura 35.** Capacidad calorífica como función de la temperatura de la fase sólida de los difenil disulfuros.

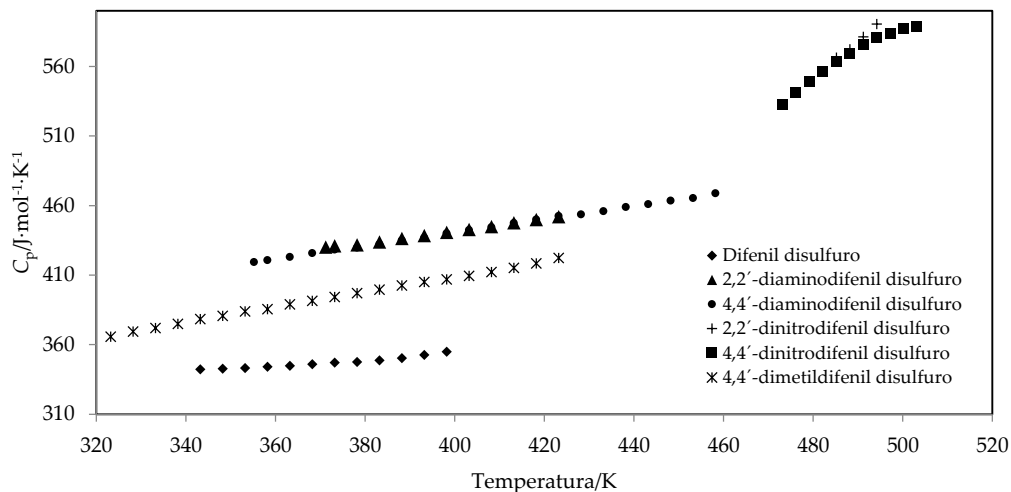


Figura 36. Capacidad calorífica de la fase líquida como función de la temperatura de los difenil disulfuros.

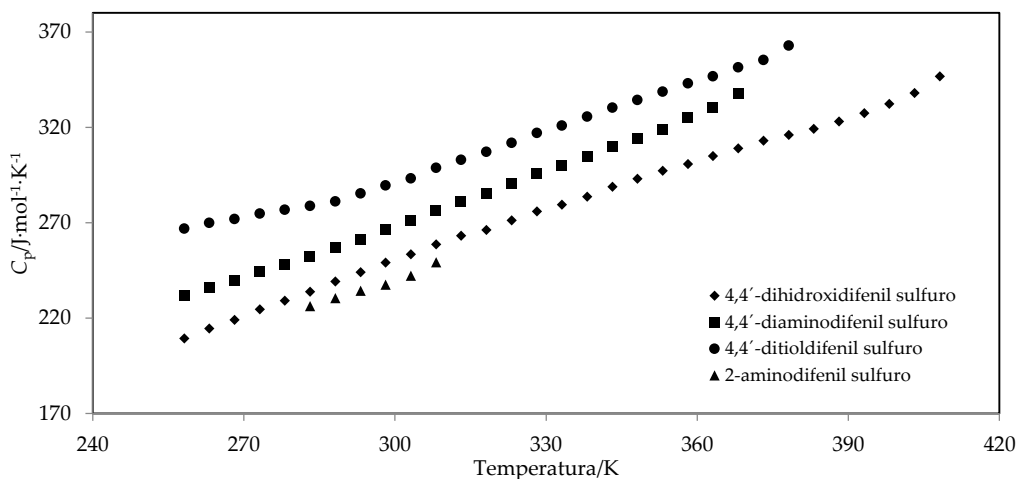


Figura 37. Capacidad calorífica de la fase sólida como función de la temperatura de los difenil sulfuros.

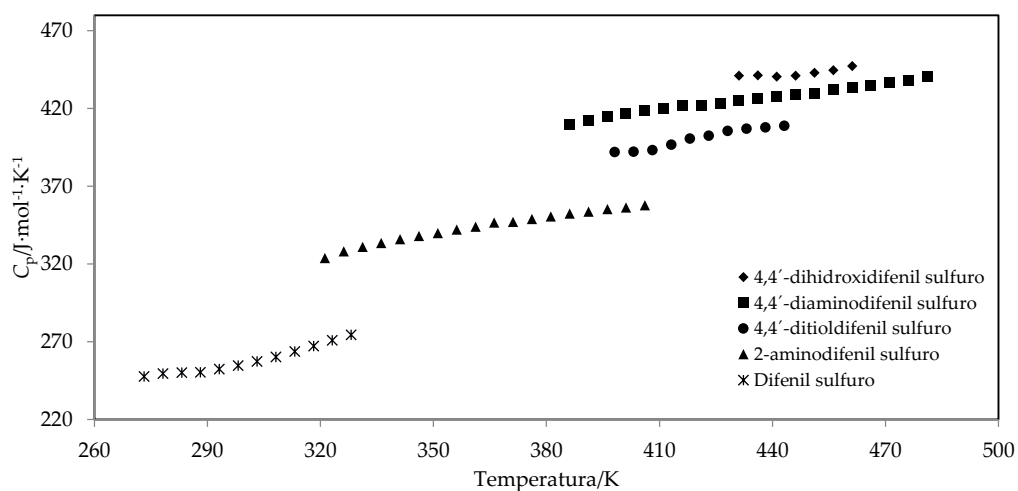


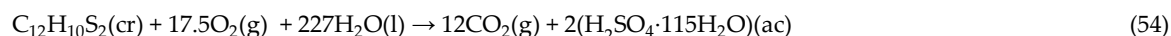
Figura 38. Capacidad calorífica de la fase líquida como función de la temperatura de los difenil sulfuros.

### 5.3 Energía de combustión y entalpía de formación de la fase condensada

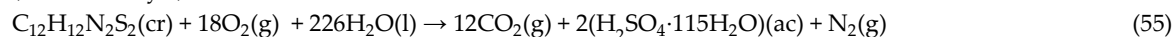
Los resultados de los experimentos de calibración con ácido benzoico se muestran en las tablas 25 y 26, en ellas se muestra el valor medio y la incertidumbre asociada, la cual corresponde a la incertidumbre estándar. Los resultados de los experimentos de combustión de los disulfuros y sulfuros se muestran en las tablas 27 a 37. Para la corrección al estado estándar, se usó un valor de  $(\partial u/\partial p)_T = 0.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{Mpa}^{-1}$  [27], las densidades de los compuestos fueron tomados de la tabla 2 y la capacidad calorífica a 298.15 K fue aquella determinada mediante DSC (Ver sección 5.2). Las masas de los materiales que intervinieron en la combustión corresponden a las masas corregidas por efecto del empuje del aire [90] (ver anexo 2).-

Las reacciones de combustión idealizadas de los disulfuros y sulfuros estudiados se muestran en las ecuaciones 54 a 62, donde se ha considerado que  $n=115$  para la formación de la especie  $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ya que es la proporción más cercana a las condiciones experimentales [26].

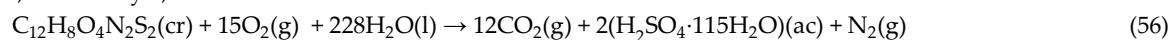
Difenil disulfuro



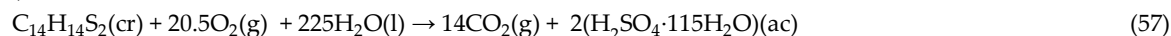
2,2'-diamino y 4,4'-diaminodifenil disulfuro



2,2'-dinitro y 4,4'-dinitrodifenil disulfuro



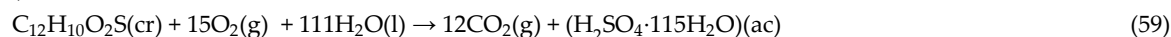
4,4'-dimetildifenil disulfuro



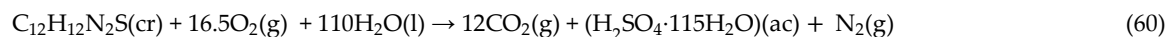
Difenil sulfuro



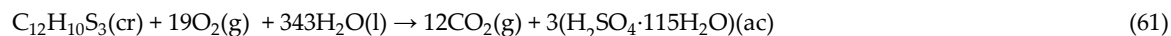
4,4'-dihidroxidifenil sulfuro



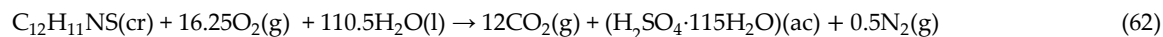
4,4'-diaminodifenil sulfuro



4,4'-ditioldifenil sulfuro



2-aminodifenil sulfuro



**Tabla 25.** Experimentos de calibración con ácido benzoico a  $T = 298.15$  K y  $p^\circ = 0.1$  MPa.

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

$$\langle \varepsilon (\text{calor}) (298.15 \text{ K}) \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \rangle = 14.3627 \pm 0.0022$$

En la tabla se muestra para cada experimento: la masa de ácido benzoico  $m$  (ácido benzoico), la masa de algodón  $m$  (algodón), la masa de platino  $m$  (platino), la temperatura inicial  $T_i$  y final  $T_f$ , la corrección al incremento de temperatura  $\Delta T_{\text{corr}}$ , el incremento de temperatura corregido  $\Delta T_c$ , los equivalentes del contenido energético del estado inicial  $\varepsilon^i(\text{cont})$  y final  $\varepsilon^f(\text{cont})$ , la energía suministrada para la ignición  $\Delta_{\text{ign}}U$ , la energía del proceso isotérmico de la bomba  $\Delta U_{\text{IBP}}$ , que se calcula como  $\Delta U_{\text{IBP}} = m\Delta_c u^\circ(\text{ácido benzoico}) + m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})$  las correcciones al estado estándar  $\Delta \varepsilon U$  y el equivalente calorimétrico  $\varepsilon$  (calor), el cual fue calculado como:  $\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) = \Delta_{\text{IBP}}U - \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) - \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta_{\text{ign}}U$ , con  $T_h = 298.15$  K.

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

**Tabla 26.** Experimentos de calibración con ácido benzoico a  $T = 298.15$  K y  $p^\circ = 0.1$  MPa.

$m (\text{Compuesto})/\text{g}$	1.00018	1.00310	0.99848	1.0018	1.00345	0.99909	0.99991
$m (\text{Algodón})/\text{g}$	0.00412	0.00409	0.00437	0.00404	0.00417	0.00379	0.00370
$m (\text{Platino})/\text{g}$	11.46867	11.46597	11.46520	11.46689	11.46785	11.46797	11.46449
$T_i/\text{K}$	296.2027	296.2006	296.2015	296.2052	296.2012	296.2010	296.2082
$T_f/\text{K}$	298.0699	298.0717	298.0648	298.0746	298.0733	298.0640	298.0743
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0148	0.0127	0.0130	0.0137	0.0128	0.0128	0.0138
$\Delta T_c/\text{K}$	1.8524	1.8584	1.8503	1.8557	1.8593	1.8502	1.8523
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0184	0.0184	0.0183	0.0184	0.0184	0.0183	0.0183
$\Delta_{\text{ign}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$(-m\Delta_c u^\circ) (\text{Algodón})/\text{kJ}$	0.0698	0.0693	0.0741	0.0685	0.0707	0.0643	0.0627
$(-m\Delta_c u^\circ) (\text{Compuesto})/\text{kJ}$	26.4386	26.5159	26.3939	26.4815	26.5251	26.4098	26.4315
$\varepsilon (\text{calor}) \cdot (\Delta T_c)/\text{kJ}$	26.4809	26.5575	26.4405	26.5224	26.5681	26.4466	26.4665
$\varepsilon (\text{calor})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	14.2955	14.2905	14.2898	14.2924	14.2893	14.2939	14.2885

$$\langle \varepsilon (\text{calor}) (298.15 \text{ K}) \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \rangle = 14.2914 \pm 0.0010$$

Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 25.

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

**Table 27.** Experimentos de combustión del difenil disulfuro a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (Compuesto)/g	0.44105	0.47087	0.49986	0.48224	0.43449	0.49028	0.55882	0.55300
$m$ (Ácido benzoico)/g	0.36282	0.35590	0.37331	0.35877	0.34539	0.36277	0.42454	0.40832
$m$ (Algodón)/g	0.01997	0.01633	0.01264	0.01199	0.01263	0.01407	0.01531	0.01595
$m$ (Platino)/g	6.15994	6.14704	6.15209	6.15291	6.13769	6.13618	6.15917	6.15381
$T_i$ /K	296.0134	296.2078	296.2085	296.2070	296.2085	296.2074	295.8172	295.8179
$T_f$ /K	297.7764	298.0212	298.1156	298.0499	297.9146	298.0797	297.9706	297.9234
$\Delta T_{corr}$ /K	0.0224	0.0168	0.0149	0.0187	0.0208	0.0188	0.0194	0.0205
$\Delta T_c$ /K	1.7406	1.7966	1.8922	1.8242	1.6853	1.8535	2.1340	2.0850
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0534	0.0535	0.0535	0.0535	0.0534	0.0535	0.0536	0.0536
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0539	0.0539	0.0540	0.0539	0.0538	0.0539	0.0541	0.0542
$(-\Delta_{IBF}U)$ /kJ	25.0883	25.8959	27.2741	26.2938	24.2912	26.7162	30.7601	30.0536
$\Delta U(\text{HNO}_3)$ /kJ	0.0344	0.0711	0.0566	0.0696	0.0461	0.0718	0.1125	0.0334
$\Delta_{\text{ing}}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U$ /kJ	0.0241	0.0247	0.0258	0.0249	0.0233	0.0253	0.0292	0.0282
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.3384	0.2767	0.2141	0.2031	0.2140	0.2384	0.2594	0.2702
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Ácido benzoico)/kJ	9.5836	9.4007	9.8606	9.4766	9.1232	9.5823	11.2138	10.7854
$(-\Delta_{cu}^\circ)$ (Compuesto)/kJ $\cdot\text{g}^{-1}$	34.2542	34.2402	34.2436	34.2560	34.2576	34.2629	34.2600	34.2430
$\langle -\Delta_{cu}^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 34.2522 \pm 0.0031$								

En la tabla,  $m$ (compuesto) es la masa del compuesto;  $m$ (Ácido benzoico) es la masa de ácido benzoico,  $m$  (Algodón) es la masa del algodón;  $m$  (Platino) es la masa del platino, que incluye el crisol y el alambre para la ignición;  $T_i$  y  $T_f$  son las temperaturas inicial y final del periodo principal del experimento de combustión;  $\Delta T_{corr}$ , es el termino de corrección de la temperatura;  $\Delta T_c$  es el incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon^i(\text{cont.})$  y  $\varepsilon^f(\text{cont.})$ , son la energía equivalente del contenido de la bomba en el estado inicial y final respectivamente;  $\Delta_{IBF}U$  es la energía del proceso isotérmico de la bomba, el cual se calcula como:  $\Delta_{IBF}U = \varepsilon(\text{Calor})(T_i - T_f + \Delta T_{corr}) + \varepsilon^i(\text{Cont})(T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{Cont})(T_h - T_f + \Delta T_{corr}) + \Delta_{\text{ign}}U$ .

$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$  es la energía de descomposición del ácido nítrico;  $\Delta_{\text{ign}}U$ , es la energía suministrada a la muestra para la ignición;  $\Delta_{\Sigma}U$  es la corrección al estado estándar la cual incluye la energía de dilución del ácido sulfúrico; y  $\Delta_{cu}^\circ$  es la energía específica de combustión, la cual se calcula como:  $m\Delta_{cu}^\circ (298.15 \text{ K}) = \Delta_{IBF}U + \Delta_{\Sigma}U - m\Delta_{cu}^\circ(\text{algodón}) - m\Delta_{cu}^\circ(\text{polietileno}) - m\Delta_{cu}^\circ(\text{ácido benzoico}) + \Delta_{\text{dec}}U^\circ(\text{HNO}_3)$ .

**Table 28.** Experimentos de combustión del 2,2'-diaminodifenil disulfuro a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (Compuesto)/g	0.36865	0.36836	0.36108	0.36745	0.36519	0.35847	0.35734
$m$ (Ácido benzoico)/g	0.60270	0.60330	0.60205	0.60369	0.60528	0.60487	0.60118
$m$ (Algodón)/g	0.01293	0.01311	0.01230	0.01343	0.01321	0.01222	0.01195
$m$ (Platino)/g	6.13071	6.13550	6.13227	6.13762	6.13788	6.15278	6.14102
$T_i$ /K	296.2037	296.2067	296.2039	296.2024	296.2053	296.2044	296.2139
$T_f$ /K	298.1402	298.1443	298.1232	298.1387	298.1410	298.1229	298.1241
$\Delta T_{corr}$ /K	0.0148	0.0148	0.0149	0.0143	0.0160	0.0155	0.0161
$\Delta T_c$ /K	1.9217	1.9228	1.9044	1.9220	1.9197	1.9030	1.8941
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0535	0.0535	0.0535	0.0535	0.0535	0.0535	0.0535
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0543	0.0544	0.0543	0.0543	0.0543	0.0543	0.0543
$(-\Delta_{IBF}U)$ /kJ	27.6994	27.7153	27.4500	27.7037	27.6706	27.4298	27.3015
$\Delta U(\text{HNO}_3)$ /kJ	0.0525	0.0577	0.0744	0.0636	0.0557	0.0619	0.0628
$\Delta_{\text{ing}}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U$ /kJ	0.0301	0.0302	0.0301	0.0302	0.0302	0.0301	0.03
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.2190	0.2221	0.2084	0.2275	0.2238	0.2070	0.2024
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Ácido benzoico)/kJ	15.9198	15.9357	15.9027	15.9460	15.9877	15.9769	15.8796
$(-\Delta_{cu}^\circ)$ (Compuesto)/kJ $\cdot\text{g}^{-1}$	31.1352	31.1369	31.1133	31.1237	31.1432	31.1153	31.1376
$\langle -\Delta_{cu}^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 31.1293 \pm 0.0045$							

Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 27. La incertidumbre asociada al valor promedio corresponde a la incertidumbre estándar.

**Table 29.** Experimentos de combustión del 4,4' diaminodifenil disulfuro a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K

$m$ (Compuesto)/g	0.49496	0.49813	0.50082	0.49241	0.49261	0.50486	0.50124
$m$ (Ácido benzoico)/g	0.36822	0.40259	0.39917	0.39392	0.40582	0.40332	0.40258
$m$ (Algodón)/g	0.0131	0.01308	0.0125	0.01289	0.01323	0.01279	0.01215
$m$ (Platino)/g	6.13157	6.13898	6.13619	6.1388	6.14736	6.14223	6.13832
$T_i$ /K	296.207	296.1081	296.2064	296.2032	296.2071	296.205	296.2081
$T_f$ /K	297.9918	297.9604	298.0562	298.0262	298.0519	298.0683	298.0643
$\Delta T_{corr}$ /K	0.0199	0.0189	0.0171	0.0165	0.0164	0.0157	0.0163
$\Delta T_c$ /K	1.7649	1.8334	1.8327	1.8065	1.8284	1.8476	1.8399
$\varepsilon^i$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.0537	0.0537	0.0537	0.0537	0.0537	0.0538	0.0537
$\varepsilon^f$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.054	0.0541	0.0541	0.0541	0.0541	0.0541	0.0541
$(-\Delta_{IBP}U)$ /kJ	25.4393	26.4267	26.4167	26.039	26.3547	26.6317	26.5205
$\Delta U(\text{HNO}_3)$ /kJ	0.0686	0.0611	0.0532	0.0662	0.0662	0.0336	0.057
$\Delta_{ing}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U$ /kJ	0.0239	0.0252	0.025	0.0247	0.0252	0.0251	0.0252
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.2219	0.2216	0.2117	0.2184	0.2241	0.2167	0.2058
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Ácido benzoico)/kJ	9.7261	10.6339	10.5438	10.405	10.7193	10.6532	10.6336
$(-\Delta_{cu}^\circ)$ (Compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup>	31.1112	31.0861	31.115	31.1218	31.0994	31.1039	31.1206
$\langle -\Delta_{cu}^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 31.1083 \pm 0.0048$							

Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 27.

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

**Table 30.** Experimentos de combustión del 2,2' dinitrodifenil disulfuro a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (Compuesto)/g	0.46793	0.44618	0.46714	0.41584	0.46588	0.45670	0.44025
$m$ (Ácido benzoico)/g	0.50640	0.51668	0.49624	0.50357	0.53864	0.55232	0.55301
$m$ (Algodón)/g	0.01293	0.01389	0.01235	0.01372	0.01343	0.01353	0.01298
$m$ (Platino)/g	6.13110	6.13110	6.13986	6.13776	6.15041	6.14773	6.16044
$T_i$ /K	296.2043	296.2045	296.2040	296.2038	296.2137	296.2103	296.2234
$T_f$ /K	297.9238	297.9083	297.9050	297.8393	297.9909	297.9993	297.9851
$\Delta T_{corr}$ /K	0.0166	0.0173	0.0184	0.0202	0.0189	0.0181	0.0165
$\Delta T_c$ /K	1.7029	1.6865	1.6826	1.6153	1.7583	1.7709	1.7452
$\varepsilon^i$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.0535	0.0535	0.0535	0.0535	0.0536	0.0536	0.0536
$\varepsilon^f$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.0539	0.0540	0.0539	0.0538	0.0540	0.0540	0.0540
$(-\Delta_{IBP}U)$ /kJ	24.5450	24.3086	24.2524	23.2822	25.3439	25.5256	25.1551
$\Delta U(\text{HNO}_3)$ /kJ	0.1016	0.0781	0.1020	0.1007	0.0786	0.1157	0.1130
$\Delta_{ing}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U$ /kJ	0.0286	0.0286	0.0282	0.0276	0.0297	0.0302	0.0299
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.2190	0.2353	0.2092	0.2324	0.2275	0.2292	0.2199
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Ácido benzoico)/kJ	13.3760	13.6477	13.1077	13.3012	14.2275	14.5891	14.6071
$(-\Delta_{cu}^\circ)$ (Compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup>	23.1227	23.1272	23.1308	23.1346	23.1403	23.1255	23.1350
$\langle -\Delta_{cu}^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 23.1309 \pm 0.0023$							

Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 27.

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

**Tabla 31.** Experimentos de combustión del 4,4' dinitrodifenil disulfuro a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K .

$m$ (Compuesto)/g	0.40153	0.38943	0.39560	0.40369	0.39897	0.37717	0.39227
$m$ (Ácido benzoico)/g	0.66230	0.66537	0.68262	0.69417	0.68977	0.69842	0.71894
$m$ (Algodón)/g	0.01308	0.01293	0.01257	0.01247	0.01244	0.01287	0.01257
$m$ (Platino)/g	6.11876	6.12297	6.13278	6.12272	6.13581	6.12449	6.12765
$T_i$ /K	296.2042	296.2051	296.2078	296.1777	296.1759	296.1752	296.1571
$T_f$ /K	298.1009	298.0862	298.1315	298.1356	298.1188	298.0951	298.1381
$\Delta T_{corr}$ /K	0.0170	0.0163	0.0157	0.0168	0.0160	0.0147	0.0157
$\Delta T_c$ /K	1.8797	1.8648	1.9080	1.9411	1.9269	1.9052	1.9653
$\varepsilon^i$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.0536	0.0536	0.0537	0.0537	0.0537	0.0537	0.0537
$\varepsilon^f$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.0543	0.0543	0.0543	0.0543	0.0543	0.0544	0.0545
$(-\Delta_{IBP}U)$ /kJ	27.0941	26.8793	27.5023	27.9795	27.7747	27.4619	28.3283
$\Delta U(\text{HNO}_3)$ /kJ	0.0772	0.0740	0.1001	0.0850	0.1053	0.0625	0.0411
$\Delta_{ing}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U$ /kJ	0.0332	0.0330	0.0339	0.0344	0.0342	0.034	0.0349
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.2216	0.2190	0.2129	0.2112	0.2107	0.218	0.2129
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Ácido benzoico)/kJ	17.4940	17.5751	18.0308	18.3358	18.2195	18.4481	18.9901
$(-\Delta_{cu}^\circ)$ (Compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup>	23.0820	23.0547	23.0652	23.0699	23.0719	23.0647	23.0691
$\langle -\Delta_{cu}^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 23.0682 \pm 0.0031$							

Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 27.

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

**Tabla 32.** Experimentos de combustión del 4,4' dimetildifenil disulfuro a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K .

$m$ (Compuesto)/g	0.48160	0.45042	0.42430	0.41344	0.38940	0.39516	0.40432
$m$ (Ácido benzoico)/g	0.47930	0.46081	0.48279	0.51491	0.53676	0.54373	0.53549
$m$ (Algodón)/g	0.01356	0.01379	0.01258	0.01312	0.02792	0.01311	0.01312
$m$ (Platino)/g	6.12806	6.13104	6.14519	6.13233	6.12509	6.12525	6.12810
$T_i$ /K	296.1075	296.2078	296.2048	296.1086	296.1096	296.1063	296.1092
$T_f$ /K	298.2076	298.1985	298.1697	298.1081	298.1037	298.1119	298.1217
$\Delta T_{corr}$ /K	0.0142	0.0155	0.0138	0.0154	0.0145	0.0149	0.0155
$\Delta T_c$ /K	2.0859	1.9752	1.9511	1.9841	1.9796	1.9907	1.9970
$\varepsilon^i$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536	0.0536
$\varepsilon^f$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.0544	0.0543	0.0543	0.0543	0.0545	0.0544	0.0544
$(-\Delta_{IBP}U)$ /kJ	30.0668	28.4709	28.1234	28.5991	28.5343	28.6943	28.7851
$\Delta U(\text{HNO}_3)$ /kJ	0.0356	0.0300	0.0447	0.0553	0.0198	0.0435	0.0252
$\Delta_{ing}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U$ /kJ	0.0299	0.0283	0.0287	0.0297	0.0299	0.0303	0.0300
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.2297	0.2336	0.2131	0.2223	0.4732	0.2221	0.2223
$(-m\Delta_{cu}^\circ)$ (Ácido benzoico)/kJ	12.6603	12.1719	12.7525	13.6009	14.1778	14.3621	14.1445
$(-\Delta_{cu}^\circ)$ (Compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup>	35.5301	35.5382	35.5513	35.5333	35.5254	35.5205	35.5241
$\langle -\Delta_{cu}^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 35.5318 \pm 0.0039$							

Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 27.

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

**Tabla 33.** Experimentos de combustión del difenil sulfuro a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (Compuesto)/g	0.58685	0.84058	0.69259	0.69196	0.72080	0.70879	0.62213
$m$ (Polietileno)/g	0.08176	0.08431	0.07920	0.08396	0.08229	0.07606	0.08414
$m$ (Algodón)/g	0.00639	0.00656	0.00536	0.00447	0.00530	0.00484	0.00571
$m$ (Platino)/g	11.45891	11.46737	11.46004	11.46114	11.45849	11.46544	11.46536
$T_i$ /K	295.9487	295.5192	295.8767	295.5827	295.9223	295.8162	295.6299
$T_f$ /K	297.7487	297.9757	297.9382	297.6613	298.0641	297.9100	297.5339
$\Delta T_{\text{corr}}/K$	0.0204	0.0180	0.0200	0.0237	0.0159	0.0194	0.0255
$\Delta T_c /K$	1.7796	2.4385	2.0415	2.0549	2.1259	2.0744	1.8785
$\varepsilon^i(\text{cont.})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0541	0.0545	0.0543	0.0543	0.0543	0.0543	0.0542
$\varepsilon^f(\text{cont.})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0547	0.0553	0.0549	0.0550	0.0550	0.0549	0.0548
$(-\Delta_{\text{IBF}}U) /kJ$	25.6517	35.1520	29.4280	29.6209	30.6448	29.9023	27.0776
$\Delta U(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0350	0.0204	0.0256	0.0333	0.0468	0.0513	0.0399
$\Delta_{\text{ing}}U /kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/kJ$	0.0219	0.0299	0.0250	0.0252	0.0263	0.0256	0.0231
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (Polietileno)/kJ	3.7916	3.9094	3.6728	3.8932	3.8162	3.5270	3.9016
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.1083	0.1112	0.0909	0.0758	0.0899	0.0820	0.0968
$(-\Delta_c u^\circ)$ (Compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup>	36.9684	36.9758	36.9825	36.9868	36.9945	36.9875	36.9958
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K})/kJ \cdot g^{-1} \rangle = 36.9845 \pm 0.0037$							

Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 27.

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

**Tabla 34.** Experimentos de combustión del 4,4' dihidroxidifenil sulfuro a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K .

$m$ (Compuesto)/g	0.95646	0.95296	0.95338	0.94956	0.94727	0.95345	0.93330
$m$ (Algodón)/g	0.00494	0.00504	0.00503	0.00449	0.00445	0.00440	0.00447
$m$ (Platino)/g	11.46865	11.46562	11.47013	11.47267	11.47732	11.47458	11.47469
$T_i$ /K	296.1039	296.1057	296.1064	296.1065	296.1052	296.1564	296.2418
$T_f$ /K	298.1033	298.0996	298.1002	298.0928	298.0862	298.1477	298.1930
$\Delta T_{\text{corr}}/K$	0.0130	0.0135	0.0135	0.0140	0.0143	0.0132	0.0131
$\Delta T_c /K$	1.9864	1.9804	1.9803	1.9723	1.9667	1.9781	1.9381
$\varepsilon^i(\text{cont.})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0543	0.0543	0.0543	0.0542	0.0542	0.0543	0.0542
$\varepsilon^f(\text{cont.})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0549	0.0549	0.0549	0.0549	0.0549	0.0549	0.0548
$(-\Delta_{\text{IBF}}U) /kJ$	28.4921	28.4060	28.4046	28.2896	28.2092	28.3730	27.7990
$\Delta U(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0249	0.0398	0.0136	0.0182	0.0167	0.0058	0.0239
$\Delta_{\text{ing}}U /kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/kJ$	0.0283	0.0283	0.0280	0.0280	0.0279	0.0279	0.0276
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.0837	0.0855	0.0853	0.0761	0.0754	0.0746	0.0758
$(-\Delta_c u^\circ)$ (Compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup>	29.6460	29.6470	29.6605	29.6635	29.6528	29.6447	29.6493
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K})/kJ \cdot g^{-1} \rangle = 29.6520 \pm 0.0028$							

Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 27.

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

**Tabla 35.** Experimentos de combustión del 4,4'-diaminodifenil sulfuro a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K .

$m$ (Compuesto)/g	0.89207	0.84307	0.84953	0.85188	0.86775	0.84320	0.85665
$m$ (Algodón)/g	0.00415	0.00418	0.00421	0.00429	0.00408	0.00363	0.00379
$m$ (Platino)/g	11.46992	11.47054	11.46946	11.46931	11.46044	11.45992	11.47082
$T_i$ /K	295.9113	295.8104	295.8359	296.1326	296.1049	296.0839	295.8589
$T_f$ /K	297.9894	297.7795	297.8218	298.1177	298.1409	298.0576	297.8591
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.0152	0.0187	0.0194	0.0130	0.0275	0.0217	0.0180
$\Delta T_c$ /K	2.0629	1.9504	1.9665	1.9721	2.0085	1.9520	1.9822
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0543	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0550	0.0548	0.0548	0.0548	0.0549	0.0548	0.0548
$(-\Delta_{\text{IBF}}U)/\text{kJ}$	29.5894	27.9752	28.2062	28.2867	28.8089	27.9983	28.4315
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0582	0.0607	0.0755	0.0851	0.0769	0.0834	0.0826
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0244	0.0232	0.0234	0.0235	0.0238	0.0232	0.0236
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.0704	0.0709	0.0714	0.0727	0.0692	0.0615	0.0643
$(-\Delta_c u^\circ)$ (Compuesto)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	32.9979	32.9989	33.0017	32.9922	33.0037	33.0055	32.9901
$\langle -\Delta_{\text{ct}}^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 33.9986 \pm 0.0022$							

Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 27.

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

**Tabla 36.** Experimentos de combustión del 4,4'-ditioldifenil sulfuro a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K .

$m$ (Compuesto)/g	0.85904	0.83980	0.84412	0.84658	0.84676	0.84446	0.84576
$m$ (Algodón)/g	0.00451	0.00439	0.00430	0.00422	0.00417	0.00396	0.00429
$m$ (Platino)/g	11.47916	11.48379	11.47331	11.46617	11.47074	11.46915	11.46667
$T_i$ /K	296.2041	296.1069	296.2037	296.1079	296.2057	296.2048	296.0084
$T_f$ /K	298.1550	298.0182	298.1232	298.0362	298.1292	298.1242	297.9343
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.0159	0.0184	0.0170	0.0208	0.0158	0.0169	0.0205
$\Delta T_c$ /K	1.9350	1.8929	1.9025	1.9075	1.9077	1.9025	1.9054
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0542	0.0541	0.0541	0.0541	0.0541	0.0541	0.0541
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0542	0.0541	0.0541	0.0541	0.0541	0.0541	0.0541
$(-\Delta_{\text{IBF}}U)/\text{kJ}$	27.8925	27.2854	27.4238	27.4958	27.4987	27.4238	27.4656
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0564	0.0753	0.0692	0.0658	0.0711	0.0743	0.0669
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0151	0.0148	0.0149	0.0150	0.0149	0.0149	0.0150
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.0765	0.0744	0.0729	0.0715	0.0707	0.0671	0.0727
$(-\Delta_c u^\circ)$ (Compuesto)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	32.2971	32.2945	32.3020	32.2988	32.2901	32.2899	32.2917
$\langle -\Delta_{\text{ct}}^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 32.2949 \pm 0.0018$							

Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 27.

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

**Tabla 37.** Experimentos de combustión del 2-aminodifenil sulfuro a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K .

$m$ (Compuesto)/g	0.81267	0.82431	0.81374	0.81268	0.80964	0.80303	0.81178
$m$ (Algodón)/g	0.00420	0.00420	0.00436	0.00424	0.00388	0.00362	0.00367
$m$ (Platino)/g	11.46251	11.47046	11.45971	11.47327	11.47099	11.45861	11.46888
$T_i$ /K	295.9309	296.2960	296.2148	296.4604	295.5609	295.6186	295.7892
$T_f$ /K	297.9234	298.3075	298.2098	298.4543	297.5522	297.5964	297.7852
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.0165	0.0078	0.0135	0.0152	0.0207	0.0229	0.0194
$\Delta T_c$ /K	1.9760	2.0037	1.9815	1.9787	1.9706	1.9549	1.9766
$\varepsilon^i$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542	0.0542
$\varepsilon^f$ (cont.)/kJ·K <sup>-1</sup>	0.0548	0.0549	0.0548	0.0547	0.0548	0.0547	0.0547
$(-\Delta_{\text{IBF}}U)$ /kJ	28.3426	28.7402	28.4216	28.3816	28.2649	28.0397	28.3511
$\Delta U(\text{HNO}_3)$ /kJ	0.0200	0.0039	0.0599	0.0581	0.0407	0.0635	0.0586
$\Delta_{\text{ing}}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta \varepsilon U$ /kJ	0.0240	0.0241	0.0243	0.0243	0.0241	0.0241	0.0243
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (Algodón)/kJ	0.0712	0.0712	0.0739	0.0719	0.0658	0.0614	0.0622
$(-\Delta_c u^\circ)$ (Compuesto)/kJ·g <sup>-1</sup>	34.7341	34.7454	34.7328	34.7336	34.7491	34.7318	34.7459
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 34.7390 \pm 0.0028$							

Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 27.

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

Una vez obtenido el valor de la energía de combustión específica estándar, se calcula el valor de energía de combustión molar estándar empleando el valor de la masa molar de cada compuesto. Por medio de la relación termodinámica 63 se obtiene la entalpía de combustión molar estándar.

$$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta n RT \quad (63)$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura de referencia ( $298.15 \text{ K}$ ) y  $\Delta n$  es la variación de los coeficientes estequiométricos de las especies gaseosas en la reacción de combustión idealizada la cual se calcula por medio de la ecuación 64.

$$\Delta n = \sum_{i=1}^n \nu_i(\text{productos en fase gaseosa}) - \sum_{j=1}^n \nu_j(\text{reactivos en fase gaseosa}) \quad (64)$$

Donde  $\nu_i$  y  $\nu_j$  son los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos en fase gaseosa respectivamente. Posteriormente, se calcula el valor de la entalpía de formación molar estándar aplicando la ley de Hess.

Los valores de las entalpías de formación del agua líquida y del dióxido de carbono gaseoso son  $(-285.830 \pm 0.042) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $(-393.51 \pm 0.13) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente [121], mientras que para el ácido sulfúrico acuoso es de  $(-887.811 \pm 0.042) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [122], estos valores están referidos a  $298.15 \text{ K}$ .

En la tabla 38 se presenta la energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y la entalpía de formación molar estándar en fase sólida de los compuestos estudiados. La incertidumbre asociada a la entalpía de formación corresponde a la incertidumbre expandida para un nivel de confianza de 0.9545 y un factor de cobertura  $k = 2$ , para una distribución normal [26].

**Tabla 38.** Energía de combustión específica, energía de combustión y entalpía de formación molar estándar de la fase cristalina de los compuestos estudiados, a  $T = 298.15$  K y  $p^\circ = 0.1$  MPa.

Compuesto	$\frac{-\Delta_c u^\circ}{\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}}$ <sup>a</sup>	$\frac{-\Delta_c U_m^\circ}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ <sup>b</sup>	$\frac{-\Delta_c H_m^\circ}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ <sup>b</sup>	$\frac{\Delta_f H_m^\circ}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ <sup>b</sup>
Difenil disulfuro	34.2522 ± 0.0031	7478.6 ± 1.8	7492.2 ± 1.8	137.0 ± 2.4
2,2'-diaminodifenil disulfuro	31.1293 ± 0.0045	7731.5 ± 2.1	7743.9 ± 2.1	102.8 ± 2.6
4,4'-diaminodifenil disulfuro	31.1083 ± 0.0048	7726.3 ± 2.1	7738.7 ± 2.1	97.6 ± 1.7
2,2'-dinitrodifenil disulfuro	23.1309 ± 0.0023	7132.0 ± 1.7	7137.0 ± 1.7	67.6 ± 2.3
4,4'-dinitrodifenil disulfuro	23.0682 ± 0.0031	7112.7 ± 1.9	7117.6 ± 1.9	48.2 ± 2.4
4,4'-dimetildifenil disulfuro	35.5318 ± 0.0039	8754.7 ± 2.2	8770.8 ± 2.2	56.9 ± 2.8
Difenil sulfuro	36.9845 ± 0.0037	6889.2 ± 1.5	6899.1 ± 1.5	145.9 ± 2.2
4,4'-dihidroxidifenil sulfuro	29.6520 ± 0.0028	6472.2 ± 1.1	6479.6 ± 1.1	-273.6 ± 1.9
4,4'-diaminodifenil sulfuro	33.9986 ± 0.0022	7137.7 ± 1.1	7146.3 ± 1.1	107.3 ± 1.9
4,4'-ditioldifenil sulfuro	32.2949 ± 0.0018	8086.7 ± 1.6	8104.1 ± 1.6	146.9 ± 2.2
2-aminodifenil sulfuro	34.7390 ± 0.0028	6992.5 ± 1.1	7001.8 ± 1.1	105.7 ± 1.9

<sup>a</sup> La incertidumbre corresponde a la incertidumbre estándar.

<sup>b</sup> La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 0.9545 y un factor de cobertura  $k = 2$ , la cual incluye la incertidumbre de la calibración, la incertidumbre de la energía de combustión de ácido benzoico y de los materiales auxiliares y la incertidumbre estándar de los experimentos de combustión.

Los datos de energía y entalpía de combustión mostrados en la tabla 38 se observa el carácter altamente exotérmico de la reacción de combustión de los disulfuros y sulfuros estudiados, con excepción de los derivados nitro, los cuales tienen una energía de combustión específica menor en comparación a sus análogos amino por aproximadamente 8 kJ·g<sup>-1</sup>. También se puede apreciar el carácter endotérmico de la reacción de formación de la fase cristalina, a excepción del 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro, el cual tiene entalpía de formación negativa.

En la literatura solo se encuentra un dato energía de combustión del difenil disulfuro, Mackle *et al.* [9] reportaron un valor de  $-\Delta_c u^\circ = 37.0070 \pm 0.0090$  kJ·g<sup>-1</sup> el cual difiere por 2.7548 kJ·g<sup>-1</sup> del valor reportado en este trabajo. Ellos realizaron los experimentos de combustión en presencia en una atmósfera con presiones parciales de 3.242 MPa de oxígeno y 0.203 MPa de nitrógeno y sin la presencia de algún material auxiliar. Estas condiciones fueron reproducidas en el laboratorio, sin embargo, no se logró combustión completa.

## 5.4 Entalpía de vaporización y sublimación

### 5.4.1 Termogravimetría con régimen dinámico de temperatura

Bajo un régimen dinámico de temperatura se analizó la pérdida de masa de la fase cristalina para el antraceno, el ácido benzoico y el ferroceno, a partir de los cuales se obtuvo la entalpía de sublimación. En la figura 39 se muestra un perfil termogravimétrico del ácido benzoico en el cual se señala el intervalo analizado y la velocidad de pérdida de masa asociada a 358.0 K ( $1.6 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Para el pireno y el fenantreno se midió la variación en la masa de la fase líquida, a partir de la cual se calculó la entalpía de vaporización. Un perfil termogravimétrico se muestra en la figura 40, en el cual se muestra el intervalo analizado y la velocidad de pérdida de masa asociada a 396.0 K ( $4 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Para el ferroceno y el pireno se encontraron velocidades de pérdida de masa en el límite superior del intervalo de temperatura analizado de  $2.1 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$  y  $0.03 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$  respectivamente. En todos los casos la velocidad de pérdida de masa está por debajo de aquel que se encontró para el antraceno ( $9 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$ ), lo que implica que las ecuaciones de Langmuir o de Pieterse y Focke son aplicables.

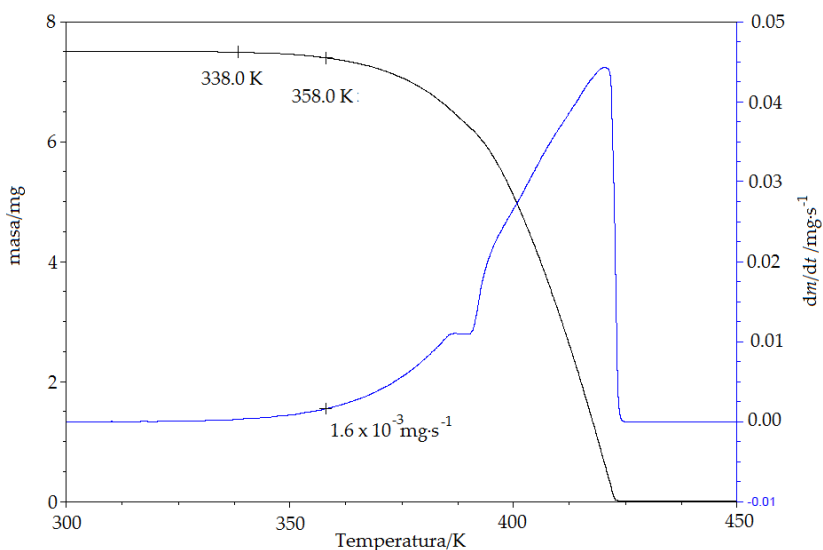


Figura 39. Perfil termogravimétrico de ácido benzoico.

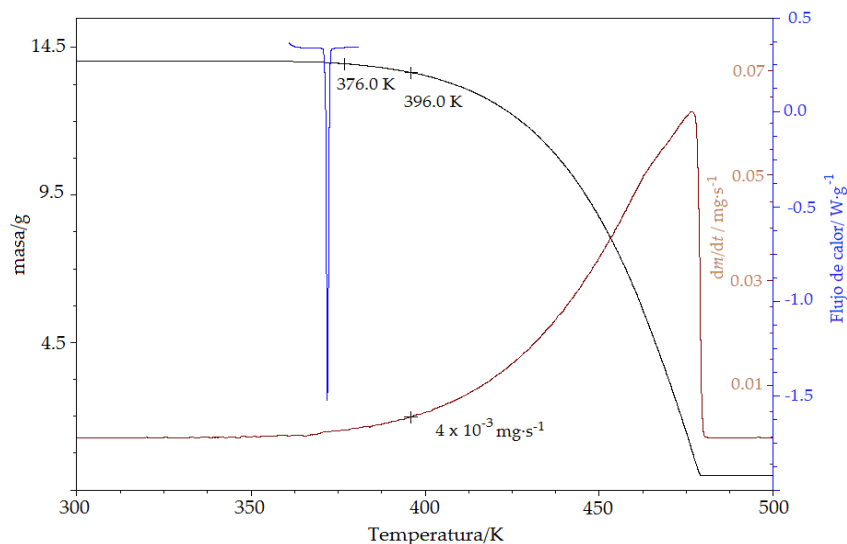


Figura 40. Perfil termogravimétrico de fenantreno.

En las tablas 39-43 se muestran la masa y la velocidad de pérdida de masa  $dm/dt$  a la temperatura  $T$ , el inverso de  $T$  y el  $\ln(dm/dt \cdot T)$  del antraceno, el ferroceno, el ácido benzoico, el pireno y el fenantreno. A partir de los cuales se obtuvo la entalpía de sublimación o vaporización asociada a la temperatura media del intervalo analizado. Del ajuste lineal de los datos se obtuvo el coeficiente de correlación  $r^2$ , la incertidumbre asociada a la intersección  $\sigma_a$  y a la pendiente  $\sigma_b$ . La incertidumbre de cada valor de entalpía de sublimación y/o vaporización se calculó a partir de la incertidumbre de la pendiente como  $\sigma_b \cdot R \cdot 10^{-3}$ .

El valor promedio de los tres experimentos es el promedio ponderado  $\mu$ , el cual se calculó como  $\mu = \sum(x_i/u_i^2) / \sum(1/u_i^2)$ , donde  $u_i$  es la incertidumbre de cada experimento termogravimétrico. La incertidumbre del promedio ponderado  $\mu$  se calculó corresponde a la incertidumbre estándar y se calculó como  $u = (N \sum(1/u_i^2))^{1/2}$  donde  $u_i$  es la incertidumbre es cada uno de los  $N$  datos de entalpías de sublimación y/o sublimación [123].

Con la incertidumbre estándar, la incertidumbre del equipo en la temperatura y la masa, se calculó la incertidumbre combinada  $u_{\text{comb}}$ , la cual fue multiplicada por un factor de cobertura  $k = 4.30$  para obtener la incertidumbre expandida  $U$  con un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución  $t$ -student [95]. Detalles de estos cálculos se muestran en el anexo 4.

**Tabla 39.** Datos experimentales y entalpía de sublimación del antraceno en el intervalo de (380 a 400) K determinados mediante termogravimetría en régimen dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
380.0	12.1161	0.1742	2.632	-16.531
382.0	12.1139	0.2329	2.618	-16.235
384.0	12.1106	0.2525	2.604	-16.149
386.0	12.1073	0.3075	2.591	-15.947
388.0	12.1034	0.3531	2.577	-15.803
390.0	12.0987	0.4149	2.564	-15.637
392.0	12.0933	0.4840	2.551	-15.478
394.0	12.0871	0.5498	2.538	-15.345
396.0	12.0799	0.6479	2.525	-15.176
398.0	12.0716	0.7245	2.513	-15.059
400.0	12.0621	0.8593	2.500	-14.883
Serie 2				
380.0	17.9812	0.1771	2.632	-16.514
382.0	17.9789	0.2094	2.618	-16.341
384.0	17.9761	0.2475	2.604	-16.169
386.0	17.9728	0.2926	2.591	-15.996
388.0	17.9690	0.3409	2.577	-15.838
390.0	17.9647	0.4004	2.564	-15.672
392.0	17.9595	0.4572	2.551	-15.535
394.0	17.9536	0.5250	2.538	-15.391
396.0	17.9468	0.6046	2.525	-15.245
398.0	17.9389	0.7083	2.513	-15.082
400.0	17.9298	0.8061	2.500	-14.947
Serie 3				
380.0	15.9019	0.1591	2.632	-16.621
382.0	15.8996	0.2020	2.618	-16.377
384.0	15.8968	0.2517	2.604	-16.152
386.0	15.8936	0.2835	2.591	-16.028
388.0	15.8898	0.3240	2.577	-15.889
390.0	15.8855	0.3948	2.564	-15.686
392.0	15.8813	0.4308	2.551	-15.594
394.0	15.8750	0.5114	2.538	-15.418
396.0	15.8684	0.5928	2.525	-15.265
398.0	15.8612	0.6556	2.513	-15.159
400.0	15.8517	0.7764	2.500	-14.985
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 15.2 - 12020.3/T$ ; $r^2 = 0.9961$ ; $\sigma_a = 0.6$ ; $\sigma_b = 250.0$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (390.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 99.9 ± 2.1				
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 14.7 - 11860.5/T$ ; $r^2 = 0.9994$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 98.3$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (390.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 98.6 ± 0.8				
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T) = 14.8 - 11917.4/T$ ; $r^2 = 0.9944$ ; $\sigma_a = 0.8$ ; $\sigma_b = 298.8$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (390.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 99.1 ± 2.5				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{cr}^g H_m$ (Antraceno, 390.0 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 98.8 ± 1.2 ( <i>u</i> )				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{cr}^g H_m$ (Antraceno, 390.0 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 98.8 ± 5.2 ( <i>U</i> , <i>k</i> =4.30, nivel de confianza 0.95)				

**Tabla 40.** Datos experimentales y entalpía de sublimación del ácido benzoico en el intervalo de (338 a 358) K determinados mediante termogravimetría en régimen dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
338.0	12.9650	0.2492	2.959	-16.290
340.0	12.9612	0.3295	2.941	-16.004
342.0	12.9572	0.3518	2.924	-15.933
344.0	12.9521	0.4673	2.907	-15.643
346.0	12.9459	0.5134	2.890	-15.544
348.0	12.9387	0.6570	2.874	-15.291
350.0	12.9303	0.7808	2.857	-15.113
352.0	12.9202	0.9205	2.841	-14.942
354.0	12.9081	1.0706	2.825	-14.786
356.0	12.8941	1.2823	2.809	-14.600
358.0	12.8776	1.4787	2.793	-14.452
Serie 2				
338.0	17.0107	0.2738	2.959	-16.196
340.0	17.0069	0.2952	2.941	-16.114
342.0	17.0028	0.3872	2.924	-15.837
344.0	16.9976	0.4916	2.907	-15.593
346.0	16.9915	0.5406	2.890	-15.492
348.0	16.9844	0.6489	2.874	-15.304
350.0	16.9757	0.7843	2.857	-15.108
352.0	16.9656	0.9180	2.841	-14.945
354.0	16.9537	1.0699	2.825	-14.786
356.0	16.9396	1.2301	2.809	-14.641
358.0	16.9230	1.5191	2.793	-14.425
Serie 3				
338.0	7.4929	0.2731	2.959	-16.198
340.0	7.4892	0.3786	2.941	-15.866
342.0	7.4845	0.4231	2.924	-15.749
344.0	7.4789	0.4900	2.907	-15.596
346.0	7.4723	0.6030	2.890	-15.383
348.0	7.4642	0.7441	2.874	-15.167
350.0	7.4552	0.8505	2.857	-15.027
352.0	7.4444	0.9731	2.841	-14.887
354.0	7.4311	1.1819	2.825	-14.687
356.0	7.4157	1.3666	2.809	-14.536
358.0	7.3978	1.6327	2.793	-14.352
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T)=165.4-11052.2/T$ ; $r^2=0.9963$ ; $\sigma_a=0.6$ ; $\sigma_b=225.4$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (390.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =91.9 ± 1.9				
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T)=15.7-10773.4/T$ ; $r^2=0.9959$ ; $\sigma_a=0.7$ ; $\sigma_b=230.0$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (390.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =89.6 ± 1.9				
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T)=16.4-10734.4/T$ ; $r^2=0.9963$ ; $\sigma_a=0.7$ ; $\sigma_b=230.9$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (390.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =89.2 ± 1.9				
Promedio ponderado: < $\Delta_{cr}^g H_m$ (Ácido benzoico, 348.0 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 90.2 ± 1.9 (u)				
Promedio ponderado: < $\Delta_{cr}^g H_m$ (Ácido benzoico, 348.0 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 90.2 ± 8.2 (U, k=4.30, nivel de confianza 0.95)				

**Tabla 41.** Datos experimentales y entalpía de sublimación del ferroceno en el intervalo de (330 a 350) K determinados mediante termogravimetría en régimen dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
330.0	12.3512	0.6412	3.030	-15.369
332.0	12.3428	0.7439	3.012	-15.214
334.0	12.3331	0.8789	2.994	-15.041
336.0	12.3217	1.0111	2.976	-14.895
338.0	12.3084	1.1815	2.959	-14.733
340.0	12.2930	1.3888	2.941	-14.566
342.0	12.2752	1.5845	2.924	-14.428
344.0	12.2546	1.8458	2.907	-14.270
346.0	12.2307	2.1233	2.890	-14.124
348.0	12.2033	2.4349	2.874	-13.981
350.0	12.1719	2.7904	2.857	-13.839
Serie 2				
330.0	14.7712	0.6905	3.030	-15.295
332.0	14.7623	0.7988	3.012	-15.143
334.0	14.7517	0.9398	2.994	-14.974
336.0	14.7396	1.0820	2.976	-14.827
338.0	14.7254	1.2620	2.959	-14.668
340.0	14.7088	1.4727	2.941	-14.507
342.0	14.6897	1.7059	2.924	-14.354
344.0	14.6678	1.9733	2.907	-14.203
346.0	14.6427	2.2297	2.890	-14.075
348.0	14.6133	2.6154	2.874	-13.910
350.0	14.5797	2.9676	2.857	-13.778
Serie 3				
330.0	12.0749	0.6474	3.030	-15.359
332.0	12.0664	0.7548	3.012	-15.199
334.0	12.0565	0.8884	2.994	-15.030
336.0	12.0450	1.0396	2.976	-14.867
338.0	12.0315	1.1745	2.959	-14.739
340.0	12.0159	1.3924	2.941	-14.563
342.0	11.9980	1.6191	2.924	-14.407
344.0	11.9772	1.8568	2.907	-14.264
346.0	11.9531	2.1379	2.890	-14.117
348.0	11.9255	2.4648	2.874	-13.969
350.0	11.8937	2.8293	2.857	-13.825
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T)=11.5-8868.4/T$ ; $r^2=0.9999$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=34.8$ ; $\Delta_{cr}^g H_m(340.0 K)/kJ \cdot mol^{-1}=73.7 \pm 0.3$				
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T)=11.4-8810.6/T$ ; $r^2=0.9998$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=39.4$ ; $\Delta_{cr}^g H_m(340.0 K)/kJ \cdot mol^{-1}=73.3 \pm 0.3$				
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T)=11.5-8859.7/T$ ; $r^2=0.9998$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=43.7$ ; $\Delta_{cr}^g H_m(340.0 K)/kJ \cdot mol^{-1}=73.7 \pm 0.4$				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{cr}^g H_m(\text{Ferroceno}, 340.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 73.4 \pm 0.3 (u)$				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{cr}^g H_m(\text{Ferroceno}, 340.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 73.4 \pm 1.4 (U, k=4.30, \text{nivel de confianza } 0.95)$				

**Tabla 42.** Datos experimentales y entalpía de vaporización del pireno en el intervalo de (425 a 445) K determinados mediante termogravimetría en régimen dinámico.

$T$ $\bar{K}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
425.0	18.9723	2.5605	2.353	-13.731
427.0	18.9411	2.9455	2.342	-13.586
429.0	18.9035	3.2817	2.331	-13.473
431.0	18.8603	3.6395	2.320	-13.365
433.0	18.8123	4.0030	2.309	-13.265
435.0	18.7600	4.4207	2.299	-13.162
437.0	18.7032	4.8729	2.288	-13.060
439.0	18.6413	5.3355	2.278	-12.964
441.0	18.5739	5.8369	2.268	-12.870
443.0	18.5002	6.3632	2.257	-12.779
445.0	18.4204	6.9241	2.247	-12.690
Serie 2				
425.0	17.3487	2.4903	2.353	-13.759
427.0	17.3185	2.9322	2.342	-13.591
429.0	17.2823	3.1728	2.331	-13.507
431.0	17.2402	3.5531	2.320	-13.389
433.0	17.1937	3.8684	2.309	-13.300
435.0	17.1428	4.2927	2.299	-13.191
437.0	17.0879	4.6561	2.288	-13.105
439.0	17.0283	5.1931	2.278	-12.991
441.0	16.9629	5.6501	2.268	-12.903
443.0	16.8919	6.1583	2.257	-12.812
445.0	16.8140	6.7139	2.247	-12.721
Serie 3				
425.0	14.6650	2.3917	2.353	-13.799
427.0	14.6360	2.6868	2.342	-13.678
429.0	14.6018	3.0046	2.331	-13.562
431.0	14.5624	3.3175	2.320	-13.458
433.0	14.5187	3.6634	2.309	-13.354
435.0	14.4713	4.0191	2.299	-13.257
437.0	14.4198	4.4345	2.288	-13.154
439.0	14.3633	4.8835	2.278	-13.053
441.0	14.3017	5.3852	2.268	-12.951
443.0	14.2332	6.0085	2.257	-12.837
445.0	14.1578	6.5469	2.247	-12.746
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T)=9.1-9677.8/T$ ; $r^2=0.9980$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=143.3$ ; $\Delta_f^g H_m$ (435.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =80.5 ± 1.2				
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T)=8.8-9554.7/T$ ; $r^2=0.9975$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=160.4$ ; $\Delta_f^g H_m$ (435.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =79.4 ± 1.3				
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T)=9.4-9866.6/T$ ; $r^2=0.9996$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=62.6$ ; $\Delta_f^g H_m$ (435.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =82.0 ± 0.5				
Promedio ponderado: < $\Delta_f^g H_m$ Pireno, 435.0 K > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 81.5 ± 0.8 (u)				
Promedio ponderado: < $\Delta_f^g H_m$ Pireno, 435.0 K > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 81.5 ± 3.5 (U, k=4.30, nivel de confianza 0.95)				

**Tabla 43.** Datos experimentales y entalpía de vaporización del fenantreno en el intervalo de (376 a 396) K determinados mediante termogravimetría en régimen dinámico.

$T$ $\bar{K}$	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ $kg \cdot s^{-1}$	$(1/T) \cdot 10^3$ $K^{-1}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
376.0	24.4268	0.8321	2.660	-14.977
378.0	24.4167	1.0158	2.646	-14.773
380.0	24.4044	1.169	2.632	-14.627
382.0	24.3895	1.336	2.618	-14.488
384.0	24.3717	1.469	2.604	-14.388
386.0	24.3524	1.632	2.591	-14.278
388.0	24.3307	1.834	2.577	-14.156
390.0	24.3069	2.039	2.564	-14.045
392.0	24.2804	2.278	2.551	-13.929
394.0	24.2517	2.502	2.538	-13.830
396.0	24.2196	2.773	2.525	-13.722
Serie 2				
376.0	20.1658	1.051	2.660	-14.744
378.0	20.1532	1.211	2.646	-14.597
380.0	20.1378	1.375	2.632	-14.465
382.0	20.1198	1.532	2.618	-14.352
384.0	20.0993	1.708	2.604	-14.238
386.0	20.0768	1.904	2.591	-14.124
388.0	20.0521	2.105	2.577	-14.018
390.0	20.0250	2.351	2.564	-13.902
392.0	19.9951	2.603	2.551	-13.795
394.0	19.9622	2.875	2.538	-13.691
396.0	19.9259	3.184	2.525	-13.584
Serie 3				
376.0	20.1991	1.000	2.660	-14.793
378.0	20.1871	1.170	2.646	-14.632
380.0	20.1722	1.344	2.632	-14.488
382.0	20.1548	1.477	2.618	-14.388
384.0	20.1351	1.654	2.604	-14.270
386.0	20.1132	1.850	2.591	-14.152
388.0	20.0892	2.057	2.577	-14.041
390.0	20.0627	2.279	2.564	-13.933
392.0	20.0338	2.510	2.551	-13.832
394.0	20.0020	2.806	2.538	-13.715
396.0	19.9666	3.075	2.525	-13.619
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T)=9.0-8985.4/T$ ; $r^2=0.9944$ ; $\sigma_a=0.6$ ; $\sigma_b=230.0$ ; $\Delta_1^{\#}H_m(386.0\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=74.7 \pm 1.9$				
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T)=7.9-8498.8/T$ ; $r^2=0.9991$ ; $\sigma_a=0.2$ ; $\sigma_b=85.5$ ; $\Delta_1^{\#}H_m(386.0\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=70.7 \pm 0.7$				
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T)=8.0-8563.3/T$ ; $r^2=0.9980$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=127.9$ ; $\Delta_1^{\#}H_m(386.0\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=71.2 \pm 1.1$				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\#}H_m(\text{Fenantreno}, 386.0\text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 71.2 \pm 1.0 (u)$				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\#}H_m(\text{Fenantreno}, 386.0\text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 71.2 \pm 4.3 (U, k=4.30, \text{ nivel de confianza } 0.95)$				

Las entalpías de sublimación del antraceno, el ácido benzoico y el ferroceno se ajustaron a la temperatura de referencia de 298.15 K usando la ecuación 65.

$$\Delta_{\text{S}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{S}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(T_{\text{sub}}) + \Delta_{\text{S}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}(298.15 \text{ K} - T_{\text{sub}}) \quad (65)$$

Donde el término  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}$  se calculó mediante la ecuación 66 propuesta por Chickos *et al.* [124]:

$$\Delta_{\text{S}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}} = - [0.75 + 0.15 C_{\text{p,m}}(\text{s})] \quad (66)$$

El término  $C_{\text{p,m}}(\text{s})$  es la capacidad calorífica molar a 298.15 K de la fase sólida, el cual se tomó de la literatura (ver tabla 44). Asimismo, las entalpías de vaporización del pireno y del fenantreno fueron calculadas a la temperatura de referencia usando la ecuación 67 [124].

$$\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(T_{\text{vap}}) - [-0.0642 (T_{\text{vap}} - 298.15 \text{ K})] \quad (67)$$

La tabla 45 resume los datos de la entalpía de cambio de fase en el intervalo de trabajo y a la temperatura de 298.15 K, así como la comparación del valor obtenido en este trabajo con los valores recomendados y los que fueron obtenidos a través de otras técnicas. Los resultados presentados en esta tabla muestran que existe una buena consistencia entre los valores obtenidos usando termogravimetría bajo régimen dinámico y los valores reportados mediante otras técnicas. Estos resultados proveen la validez necesaria del procedimiento y las condiciones de trabajo en el TGA para el estudio de compuestos orgánicos.

**Tabla 44.** Capacidad calorífica de antraceno ferroceno y ácido benzoico de la fase sólida a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Compuesto	$\frac{C_{\text{p}}(\text{s})}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$	Ref.
Antraceno	211.7	[96]
Ferroceno	192.5	[97]
Ácido benzoico	145.33	[98]

**Tabla 45.** Entalpías de sublimación y/o vaporización del antraceno, el ácido benzoico, el ferroceno, el pireno y el fenantreno estudiados en este trabajo y su comparación con otros resultados reportados en la literatura.

Compuesto	Técnica <sup>a</sup>	Intervalo de $T$ K	$\Delta_s^g H_m(T_{med})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$T_{med}$ K	$\Delta_s^g H_m(298.15\text{K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	Ref.
Antraceno	VR				101.9 ± 1.3	[94]
	KE	340-360	98.8 ± 0.4	350	100.2 ± 0.4	[125]
	CGC-DSC	298.15	100.8 ± 3.4	298.15	100.8 ± 3.4	[126]
	DC	NA	NA	NA	100.8 ± 1.7	[127]
	ME	342-359	98.5	351	100.2	[128]
	ME-TGA	323.3-367	99.2 ± 0.9	345.3	100.6 ± 0.9	[129]
	GS	313-363	102.6 ± 2.6	338.0	103.9 ± 2.7	[130]
	TGA din	380.0-400.0	98.8 ± 5.2 <sup>c</sup>	390.0	<b>101.8 ± 5.2<sup>c</sup></b>	Este trabajo
Ácido benzoico	VR				89.700 ± 1.000	[10]
	KE	307-314	88.700 ± 1.700	310.5	89.250 ± 1.700	[131]
	SM	NA	NA	NA	91.4 ± 0.5	[132]
	CM	338.2-383.4	86.18 ± 0.33	360.8	86.92 ± 1.67	[133]
	KE	291-307	90.89	299	90.91	[134]
	C	321	87.75 ± 0.60	321	88.90 ± 0.60	[36]
	ME	293-313	90.35 ± 0.256	303	90.6 ± 0.4	[135]
	TGA din	338.0-358.0	90.2 ± 8.2 <sup>c</sup>	348.0	<b>91.3 ± 8.2<sup>c</sup></b>	Este trabajo
Ferroceno	VR				73.420 ± 1.080	[10]
	C		73.3 ± 1.2	333.15	74.2 ± 1.2	[101]
	DSC		72.2 ± 1.3	333.15	73.1 ± 1.2	[101]
	ME	277-297	73.39 ± 0.24	287	73.1 ± 0.24	[136]
	ME	280	74.6 ± 1.6	280	74.3 ± 0.8	[137]
	TE	288-353	71.3 ± 2.2	320.5	74.0 ± 4.0	[138]
	TGA	330.0-350.0	73.4 ± 1.4 <sup>c</sup>	340.0	<b>74.6 ± 1.4<sup>c</sup></b>	Este trabajo
	Pireno	VR				89.4 ± 3.1 <sup>b</sup>
PG		413-467	75.6 ± 0.3 <sup>b</sup>	441	88.0 ± 2.2 <sup>b</sup>	[138]
CGC		298	92.4 ± 1.0 <sup>b</sup>	298	92.4 ± 1.0 <sup>b</sup>	[139]
PG		413-453	75.64 ± 1.2 <sup>b</sup>	433	87.41 ± 0.42 <sup>b</sup>	[140]
DSC		443	66.1 ± 1.7 <sup>b</sup>	443	79.4 ± 2.9 <sup>b</sup>	[98]
IPG		398-458	76.5 ± 0.52 <sup>b</sup>	411	86.8 ± 1.8 <sup>b</sup>	[117]
TGA din		425.0-445.0	81.5 ± 3.5 <sup>b,c</sup>	435.0	<b>90.3 ± 3.5<sup>b,c</sup></b>	Este trabajo
Fenantreno		VR				78.3 ± 1.8 <sup>b</sup>
	DSC	388	68.9 ± 0.8 <sup>b</sup>	388	76.4 ± 2.2 <sup>b</sup>	[98]
	PG	372.4	71.1	372.4	77.9 <sup>b</sup>	[141]
	IP	373-423	68.98	398	77.25 ± 3.0 <sup>b</sup>	[142]
	IP	372	71.21	372	77.35 <sup>b</sup>	[109]
	TGA din	376.0-396.0	71.2 ± 4.3 <sup>b,c</sup>	386.0	<b>76.8 ± 4.3<sup>b,c</sup></b>	Este trabajo

Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.1\text{ K}$ 

<sup>a</sup> Técnicas: VR= Valor recomendado; ME=Método de efusión; DC= Calorimetría de gota; KE= Efusión de Knudsen; C= Calorimetría; PG=Medición de presión; DSC=Calorimetría diferencial de barrido; CM= Microcalorimetría Calvet; TGA din= Termogravimetría con régimen dinámico; SM= Método estático; CGC= Correlación cromatográfica; IP=Pistón inclinado; NA= No disponible.

<sup>b</sup> Este valor es la entalpía de vaporización.

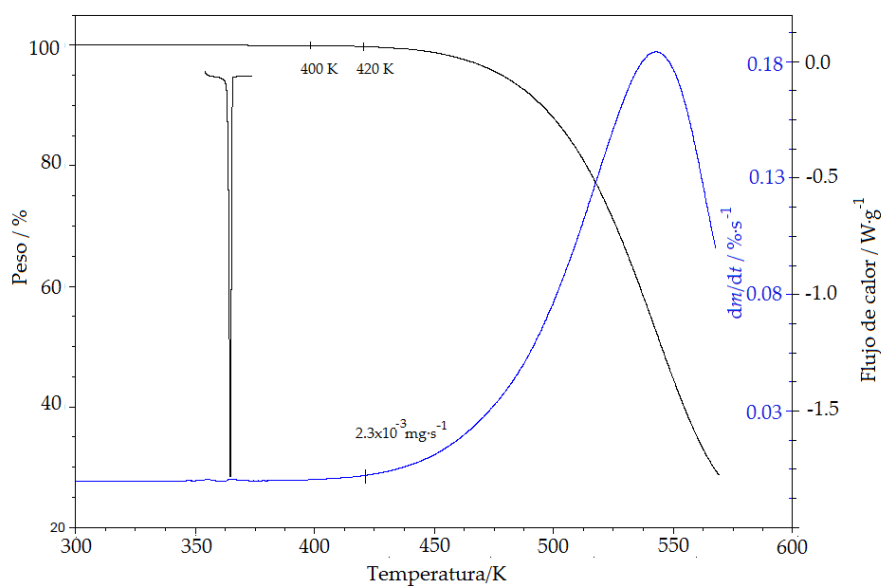
<sup>c</sup> La incertidumbre asociada corresponde la incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k=2.57$  asociado a una distribución  $t$ -student.

Una vez que fue probada la validez de la técnica termogravimétrica bajo régimen dinámico de temperatura se procedió a aplicar esta técnica a los disulfuros y sulfuro. En pruebas preliminares se observó que no existía una pérdida de masa apreciable cuando los compuestos se encontraban

en fase sólida, sino que los cambios en masa empezaban a ser notables cuando el compuesto se encontraba en fase líquida, por lo tanto, la vaporización fue el cambio de fase estudiado.

En la figura 41 se muestra el perfil termogravimétrico del 2,2'-diaminodifenil disulfuro y el termograma de fusión, donde se muestra el intervalo estudiado y la velocidad de pérdida de masa a 420 K, ( $2.3 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$ ), la cual es menor a aquella que se encontró para antraceno ( $9 \times 10^{-3} \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$ ), lo que implica que la ecuación de Langmuir o de de Pieterse y Focke son aplicables. Este análisis se realizó para todos los compuestos.

En las tablas 46 a 56 se muestran los datos termogravimétricos para cuatro series experimentales de cada compuesto. En ellas se muestran la masa y la velocidad de pérdida de masa  $dm/dt$  a la temperatura  $T$ , el inverso de  $T$  y el  $\ln(dm/dt \cdot T)$ . La entalpía de vaporización y la incertidumbre asociada se calcularon como se describió anteriormente para los compuestos estándares.



**Figura 41.** Perfil termogravimétrico y calorimétrico del 2,2'-diaminodifenil disulfuro.

**Tabla 46.** Datos experimentales y entalpía de vaporización del difenil disulfuro obtenidos mediante TGA dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
360.0	19.6336	0.6300	2.778	-15.299
362.0	19.6257	0.7120	2.762	-15.171
364.0	19.6165	0.8085	2.747	-15.039
366.0	19.6062	0.9264	2.732	-14.897
368.0	19.5941	1.0667	2.717	-14.751
370.0	19.5805	1.1889	2.703	-14.637
372.0	19.5654	1.3484	2.688	-14.505
374.0	19.5482	1.5172	2.674	-14.382
376.0	19.5289	1.6964	2.660	-14.265
378.0	19.5074	1.9082	2.646	-14.142
380.0	19.4831	2.1307	2.632	-14.027
Serie 2				
360.0	26.4358	0.6205	2.778	-15.314
362.0	26.4277	0.7390	2.762	-15.134
364.0	26.4186	0.8052	2.747	-15.043
366.0	26.4082	0.9527	2.732	-14.869
368.0	26.3958	1.0407	2.717	-14.775
370.0	26.3825	1.2056	2.703	-14.623
372.0	26.3669	1.3752	2.688	-14.486
374.0	26.3497	1.5213	2.674	-14.379
376.0	26.3301	1.7396	2.660	-14.240
378.0	26.3080	1.9317	2.646	-14.130
380.0	26.2836	2.2057	2.632	-13.992
Serie 3				
360.0	20.2872	0.5586	2.778	-15.420
362.0	20.2799	0.6481	2.762	-15.265
364.0	20.2716	0.7294	2.747	-15.142
366.0	20.2621	0.8402	2.732	-14.995
368.0	20.2514	0.9557	2.717	-14.860
370.0	20.2392	1.0765	2.703	-14.736
372.0	20.2254	1.2123	2.688	-14.612
374.0	20.2099	1.3711	2.674	-14.483
376.0	20.1924	1.5477	2.660	-14.357
378.0	20.1728	1.7293	2.646	-14.241
380.0	20.1508	1.9313	2.632	-14.125
Serie 4				
360.0	19.8155	0.5657	2.778	-15.407
362.0	19.8082	0.6498	2.762	-15.263
364.0	19.7998	0.7472	2.747	-15.118
366.0	19.7903	0.8449	2.732	-14.989
368.0	19.7794	0.9547	2.717	-14.862
370.0	19.7672	1.0816	2.703	-14.731
372.0	19.7533	1.2250	2.688	-14.601
374.0	19.7376	1.3822	2.674	-14.475
376.0	19.7200	1.5475	2.660	-14.357
378.0	19.7001	1.7558	2.646	-14.225
380.0	19.6779	1.9485	2.632	-14.116
Serie 1 $\ln(dm/dt T)=9.0-8755.7/T$ ; $r^2=0.9996$ ; $\sigma_a=0.2$ ; $\sigma_b=56.5$ ; $\Delta_1^{\ddagger}H_m$ (370.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =72.8 ± 0.5				
Serie 2 $\ln(dm/dt T)=9.4-8897.7/T$ ; $r^2=0.9987$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=108.4$ ; $\Delta_1^{\ddagger}H_m$ (370.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =74.0 ± 0.9				
Serie 3 $\ln(dm/dt T)=9.1-8832.0/T$ ; $r^2=0.9996$ ; $\sigma_a=0.2$ ; $\sigma_b=55.9$ ; $\Delta_1^{\ddagger}H_m$ (370.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =73.4 ± 0.5				
Serie 4 $\ln(dm/dt T)=9.1-8816.2/T$ ; $r^2=0.9998$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=43.1$ ; $\Delta_1^{\ddagger}H_m$ (370.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =73.3 ± 0.4				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\ddagger}H_m$ (Difenil disulfuro, 370.0 K) >/kJ·mol <sup>-1</sup> = 73.3 ± 0.5 ( $u$ )				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\ddagger}H_m$ (Difenil disulfuro, 370.0 K) >/kJ·mol <sup>-1</sup> = 73.3 ± 1.6 ( $U$ , $k=3.18$ , nivel de confianza 0.95)				

Tabla 47. Datos experimentales y entalpía de vaporización del 2,2'-diaminodifenil disulfuro obtenidos mediante TGA dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
400.0	21.7523	0.1492	2.500	-16.634
402.0	21.7506	0.1625	2.488	-16.544
404.0	21.7486	0.1793	2.475	-16.440
406.0	21.7462	0.2086	2.463	-16.284
408.0	21.7434	0.2363	2.451	-16.155
410.0	21.7404	0.2690	2.439	-16.020
412.0	21.7371	0.3028	2.427	-15.897
414.0	21.7331	0.3405	2.415	-15.775
416.0	21.7288	0.3830	2.404	-15.652
418.0	21.7239	0.4222	2.392	-15.550
420.0	21.7185	0.4765	2.381	-15.424
Serie 2				
400.0	21.9005	0.1857	2.500	-16.415
402.0	21.8983	0.2039	2.488	-16.317
404.0	21.8957	0.2260	2.475	-16.209
406.0	21.8928	0.2576	2.463	-16.073
408.0	21.8895	0.2964	2.451	-15.928
410.0	21.8858	0.2948	2.439	-15.929
412.0	21.8816	0.3757	2.427	-15.681
414.0	21.8767	0.4220	2.415	-15.560
416.0	21.8715	0.4703	2.404	-15.447
418.0	21.8654	0.5179	2.392	-15.346
420.0	21.8587	0.6041	2.381	-15.187
Serie 3				
400.0	16.9399	0.1557	2.500	-16.591
402.0	16.9387	0.1730	2.488	-16.481
404.0	16.9358	0.2059	2.475	-16.302
406.0	16.9335	0.2224	2.463	-16.220
408.0	16.9304	0.2615	2.451	-16.053
410.0	16.9277	0.2982	2.439	-15.917
412.0	16.9238	0.3188	2.427	-15.845
414.0	16.9197	0.3688	2.415	-15.695
416.0	16.9151	0.4103	2.404	-15.583
418.0	16.9099	0.4483	2.392	-15.490
420.0	16.9043	0.5140	2.381	-15.349
Serie 4				
400.0	19.9045	0.1281	2.500	-16.787
402.0	19.9029	0.1439	2.488	-16.665
404.0	19.9010	0.1621	2.475	-16.542
406.0	19.8989	0.1871	2.463	-16.393
408.0	19.8965	0.2120	2.451	-16.263
410.0	19.8938	0.2360	2.439	-16.151
412.0	19.8907	0.2800	2.427	-15.975
414.0	19.8872	0.3064	2.415	-15.880
416.0	19.8834	0.3387	2.404	-15.775
418.0	19.8789	0.3897	2.392	-15.630
420.0	19.8739	0.4480	2.381	-15.486
Serie 1 $\ln(dm/dt T)=9.4-10437.5/T$ ; $r^2=0.9985$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=134.4$ ; $\Delta_1^{\#}H_m(410.0 K)/kJ \cdot mol^{-1}=86.8 \pm 1.1$				
Serie 2 $\ln(dm/dt T)=9.5-10371.6/T$ ; $r^2=0.9910$ ; $\sigma_a=0.8$ ; $\sigma_b=329.7$ ; $\Delta_1^{\#}H_m(410.0 K)/kJ \cdot mol^{-1}=86.2 \pm 2.7$				
Serie 3 $\ln(dm/dt T)=9.4-10386.1/T$ ; $r^2=0.9974$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=176.5$ ; $\Delta_1^{\#}H_m(410.0 K)/kJ \cdot mol^{-1}=86.4 \pm 1.5$				
Serie 4 $\ln(dm/dt T)=10.4-10887.6/T$ ; $r^2=0.9987$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=129.3$ ; $\Delta_1^{\#}H_m(410.0 K)/kJ \cdot mol^{-1}=90.5 \pm 1.1$				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\#}H_m(2,2'-diaminodifenil\ disulfuro, 410.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 88.1 \pm 1.3 (u)$				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\#}H_m(2,2'-diaminodifenil\ disulfuro, 410.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 88.1 \pm 4.1 (U, k=3.18, nivel\ de\ confianza\ 0.95)$				

**Tabla 48.** Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4,4'-diaminodifenil disulfuro obtenidos mediante TGA dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
450.0	9.3139	0.1821	2.222	-16.317
452.0	9.3117	0.1932	2.212	-16.254
454.0	9.3090	0.2331	2.203	-16.061
456.0	9.3062	0.2535	2.193	-15.973
458.0	9.3030	0.2820	2.183	-15.862
460.0	9.2995	0.3203	2.174	-15.731
462.0	9.2954	0.3375	2.165	-15.674
464.0	9.2910	0.4019	2.155	-15.495
466.0	9.2859	0.4397	2.146	-15.401
468.0	9.2803	0.4927	2.137	-15.283
470.0	9.2740	0.5409	2.128	-15.185
Serie 2				
450.0	12.2829	0.1785	2.222	-16.337
452.0	12.2806	0.2037	2.212	-16.201
454.0	12.2781	0.2241	2.203	-16.101
456.0	12.2752	0.2428	2.193	-16.016
458.0	12.2720	0.2855	2.183	-15.850
460.0	12.2684	0.3206	2.174	-15.729
462.0	12.2644	0.3516	2.165	-15.633
464.0	12.2599	0.3917	2.155	-15.521
466.0	12.2550	0.4491	2.146	-15.380
468.0	12.2493	0.4905	2.137	-15.287
470.0	12.2431	0.5418	2.128	-15.183
Serie 3				
450.0	8.8630	0.1716	2.222	-16.376
452.0	8.8609	0.2017	2.212	-16.211
454.0	8.8584	0.2223	2.203	-16.109
456.0	8.8556	0.2485	2.193	-15.993
458.0	8.8524	0.2796	2.183	-15.871
460.0	8.8489	0.3068	2.174	-15.774
462.0	8.8449	0.3532	2.165	-15.629
464.0	8.8404	0.3959	2.155	-15.510
466.0	8.8354	0.4325	2.146	-15.417
468.0	8.8299	0.4883	2.137	-15.292
470.0	8.8237	0.5385	2.128	-15.189
Serie 4				
450.0	10.4087	0.1903	2.222	-16.273
452.0	10.4063	0.1980	2.212	-16.229
454.0	10.4039	0.2340	2.203	-16.057
456.0	10.4010	0.2594	2.193	-15.950
458.0	10.3977	0.2785	2.183	-15.875
460.0	10.3941	0.3052	2.174	-15.779
462.0	10.3899	0.3545	2.165	-15.625
464.0	10.3855	0.4142	2.155	-15.465
466.0	10.3805	0.4495	2.146	-15.379
468.0	10.3748	0.4825	2.137	-15.304
470.0	10.3685	0.5477	2.128	-15.172
Serie 1 $\ln(dm/dt T)=10.7-12184.0/T$ ; $r^2=0.9961$ ; $\sigma_a=0.6$ ; $\sigma_b=253.1$ ; $\Delta_1^{\ddagger}H_m(460.0 K)/kJ \cdot mol^{-1}=101.3 \pm 2.1$				
Serie 2 $\ln(dm/dt T)=11.0-12304.9/T$ ; $r^2=0.9983$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=171.0$ ; $\Delta_1^{\ddagger}H_m(460.0 K)/kJ \cdot mol^{-1}=102.3 \pm 1.4$				
Serie 3 $\ln(dm/dt T)=11.23-12399.7/T$ ; $r^2=0.9989$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=139.9$ ; $\Delta_1^{\ddagger}H_m(460.0 K)/kJ \cdot mol^{-1}=103.1 \pm 1.2$				
Serie 4 $\ln(dm/dt T)=10.3-11979.6/T$ ; $r^2=0.9939$ ; $\sigma_a=0.7$ ; $\sigma_b=312.9$ ; $\Delta_1^{\ddagger}H_m(460.0 K)/kJ \cdot mol^{-1}=99.6 \pm 2.6$				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\ddagger}H_m(4,4'-diaminodifenil\ disulfuro, 460.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 102.3 \pm 1.6 (u)$				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\ddagger}H_m(4,4'-diaminodifenil\ disulfuro, 460.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 102.3 \pm 5.1 (U, k=3.18, nivel\ de\ confianza\ 0.95)$				

**Tabla 49.** Datos experimentales y entalpía de vaporización del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro obtenidos mediante TGA dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
480.0	25.7697	1.4869	2.083	-14.153
482.0	25.7497	1.6239	2.075	-14.060
484.0	25.7278	1.7803	2.066	-13.964
486.0	25.7042	1.9581	2.058	-13.865
488.0	25.6792	2.1276	2.049	-13.778
490.0	25.6521	2.3373	2.041	-13.680
492.0	25.6226	2.5593	2.033	-13.585
494.0	25.5907	2.7791	2.024	-13.499
496.0	25.5556	3.0463	2.016	-13.403
498.0	25.5175	3.3102	2.008	-13.316
500.0	25.4760	3.6073	2.000	-13.226
Serie 2				
480.0	9.5479	1.3612	2.083	-14.241
482.0	9.5309	1.4530	2.075	-14.172
484.0	9.5129	1.5559	2.066	-14.099
486.0	9.4932	1.6843	2.058	-14.016
488.0	9.4717	1.8887	2.049	-13.897
490.0	9.4481	2.0545	2.041	-13.809
492.0	9.4220	2.2630	2.033	-13.708
494.0	9.3930	2.5245	2.024	-13.595
496.0	9.3626	2.6950	2.016	-13.525
498.0	9.3287	2.9268	2.008	-13.439
500.0	9.2912	3.2126	2.000	-13.342
Serie 3				
480.0	11.1066	1.3908	2.083	-14.220
482.0	11.0894	1.4703	2.075	-14.160
484.0	11.0713	1.5707	2.066	-14.090
486.0	11.0508	1.7661	2.058	-13.968
488.0	11.0290	1.8783	2.049	-13.903
490.0	11.0049	2.0906	2.041	-13.791
492.0	10.9790	2.2866	2.033	-13.698
494.0	10.9499	2.4905	2.024	-13.608
496.0	10.9182	2.7122	2.016	-13.519
498.0	10.8839	2.9918	2.008	-13.417
500.0	10.8463	3.2763	2.000	-13.322
Serie 4				
480.0	10.9214	1.4758	2.083	-14.160
482.0	10.9023	1.6296	2.075	-14.057
484.0	10.8819	1.7636	2.066	-13.974
486.0	10.8595	1.9459	2.058	-13.871
488.0	10.8350	2.1223	2.049	-13.780
490.0	10.8081	2.3363	2.041	-13.680
492.0	10.7790	2.5509	2.033	-13.588
494.0	10.7468	2.8018	2.024	-13.490
496.0	10.7119	3.0239	2.016	-13.410
498.0	10.6737	3.3178	2.008	-13.313
500.0	10.6326	3.5862	2.000	-13.232
Serie 1 $\ln(dm/dt T)=9.1-11156.4/T$ ; $r^2=0.9999$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=28.9$ ; $\Delta_1^{\#}H_m$ (490.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =92.8 ± 0.2				
Serie 2 $\ln(dm/dt T)=8.9-11105.3/T$ ; $r^2=0.9971$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=200.8$ ; $\Delta_1^{\#}H_m$ (490.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =90.3 ± 1.7				
Serie 3 $\ln(dm/dt T)=8.7-11012.1/T$ ; $r^2=0.9970$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=201.4$ ; $\Delta_1^{\#}H_m$ (490.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =91.6 ± 1.7				
Serie 4 $\ln(dm/dt T)=9.2-11197.8/T$ ; $r^2=0.9998$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=56.3$ ; $\Delta_1^{\#}H_m$ (490.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =93.1 ± 0.5				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\#}H_m$ (2,2'-dinitrodifenil disulfuro, 490.0 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 92.8 ± 0.4 (u)				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\#}H_m$ (2,2'-dinitrodifenil disulfuro, 490.0 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 92.8 ± 1.3 (U, k=3.18, nivel de confianza 0.95)				

Tabla 50. Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4,4' dinitrodifenil disulfuro obtenidos mediante TGA dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
470.0	14.3038	0.5095	2.128	-15.245
472.0	14.2976	0.5544	2.119	-15.156
474.0	14.2905	0.6251	2.110	-15.032
476.0	14.2826	0.6950	2.101	-14.922
478.0	14.2740	0.7505	2.092	-14.841
480.0	14.2643	0.8557	2.083	-14.705
482.0	14.2538	0.9034	2.075	-14.647
484.0	14.2422	1.0580	2.066	-14.485
486.0	14.2293	1.1177	2.058	-14.426
488.0	14.2152	1.2205	2.049	-14.334
490.0	14.1997	1.3533	2.041	-14.226
Serie 2				
470.0	15.9355	0.4090	2.128	-15.464
472.0	15.9302	0.4675	2.119	-15.327
474.0	15.9245	0.5013	2.110	-15.253
476.0	15.9181	0.5605	2.101	-15.137
478.0	15.9109	0.6306	2.092	-15.015
480.0	15.9031	0.6843	2.083	-14.929
482.0	15.8943	0.7671	2.075	-14.810
484.0	15.8847	0.8413	2.066	-14.714
486.0	15.8741	0.9351	2.058	-14.604
488.0	15.8624	1.0316	2.049	-14.502
490.0	15.8494	1.1314	2.041	-14.405
Serie 3				
470.0	18.1299	0.4188	2.128	-15.441
472.0	18.1250	0.4980	2.119	-15.264
474.0	18.1185	0.5493	2.110	-15.161
476.0	18.1117	0.5895	2.101	-15.086
478.0	18.1041	0.6709	2.092	-14.953
480.0	18.0957	0.7489	2.083	-14.839
482.0	18.0865	0.8023	2.075	-14.766
484.0	18.0764	0.8858	2.066	-14.662
486.0	18.0651	0.9724	2.058	-14.565
488.0	18.0528	1.0652	2.049	-14.470
490.0	18.0396	1.1512	2.041	-14.388
Serie 4				
470.0	18.1950	0.4004	2.128	-15.486
472.0	18.1898	0.4584	2.119	-15.346
474.0	18.1838	0.5039	2.110	-15.247
476.0	18.1776	0.5317	2.101	-15.189
478.0	18.1708	0.5909	2.092	-15.080
480.0	18.1634	0.6605	2.083	-14.964
482.0	18.1549	0.7452	2.075	-14.839
484.0	18.1454	0.8240	2.066	-14.735
486.0	18.1350	0.9248	2.058	-14.615
488.0	18.1233	1.0166	2.049	-14.516
490.0	18.1106	1.1090	2.041	-14.425
Serie 1 $\ln(dm/dt T)=9.9-11798.7/T$ ; $r^2=0.9974$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=200.3$ ; $\Delta_1^g H_m$ (480.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =98.1 ± 1.7				
Serie 2 $\ln(dm/dt T)=10.4-12134.2/T$ ; $r^2=0.9992$ ; $\sigma_a=0.2$ ; $\sigma_b=112.9$ ; $\Delta_1^g H_m$ (480.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =100.9 ± 0.9				
Serie 3 $\ln(dm/dt T)=9.7-11797.5/T$ ; $r^2=0.9956$ ; $\sigma_a=0.5$ ; $\sigma_b=261.0$ ; $\Delta_1^g H_m$ (480.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =98.1 ± 2.2				
Serie 4 $\ln(dm/dt T)=10.5-12211.0/T$ ; $r^2=0.9970$ ; $\sigma_a=0.5$ ; $\sigma_b=224.7$ ; $\Delta_1^g H_m$ (480.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =101.5 ± 1.9				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^g H_m$ (4,4-dinitrodifenil disulfuro, 480.0 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 100.2 ± 1.4 (u)				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^g H_m$ (4,4-dinitrodifenil disulfuro, 480.0 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 100.2 ± 4.5 (U, k=3.18, nivel de confianza 0.95)				

**Tabla 51.** Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4,4'-dimetildifenil disulfuro obtenidos mediante TGA dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
380.0	31.6255	0.3464	2.632	-15.843
382.0	31.6211	0.3999	2.618	-15.694
384.0	31.6159	0.4471	2.604	-15.578
386.0	31.6106	0.5143	2.591	-15.432
388.0	31.6036	0.5498	2.577	-15.360
390.0	31.5962	0.6881	2.564	-15.131
392.0	31.5878	0.6992	2.551	-15.110
394.0	31.5784	0.8245	2.538	-14.940
396.0	31.5682	0.9585	2.525	-14.784
398.0	31.5560	1.0544	2.513	-14.684
400.0	31.5428	1.1667	2.500	-14.578
Serie 2				
380.0	19.8664	0.3118	2.632	-15.949
382.0	19.8624	0.3336	2.618	-15.876
384.0	19.8581	0.3855	2.604	-15.726
386.0	19.8531	0.4386	2.591	-15.592
388.0	19.8475	0.5104	2.577	-15.435
390.0	19.8410	0.5715	2.564	-15.317
392.0	19.8337	0.6327	2.551	-15.210
394.0	19.8253	0.7301	2.538	-15.062
396.0	19.8162	0.8178	2.525	-14.943
398.0	19.8057	0.9190	2.513	-14.821
400.0	19.7940	1.0230	2.500	-14.709
Serie 3				
380.0	21.9027	0.3164	2.632	-15.934
382.0	21.8988	0.3525	2.618	-15.821
384.0	21.8942	0.4035	2.604	-15.680
386.0	21.8890	0.4629	2.591	-15.538
388.0	21.8830	0.5252	2.577	-15.406
390.0	21.8764	0.5883	2.564	-15.288
392.0	21.8689	0.6690	2.551	-15.154
394.0	21.8604	0.7503	2.538	-15.034
396.0	21.8510	0.8441	2.525	-14.911
398.0	21.8402	0.9356	2.513	-14.803
400.0	21.8282	1.0583	2.500	-14.675
Serie 4				
380.0	20.4706	0.3063	2.632	-15.966
382.0	20.4669	0.3488	2.618	-15.831
384.0	20.4623	0.4014	2.604	-15.685
386.0	20.4573	0.4491	2.591	-15.568
388.0	20.4514	0.5106	2.577	-15.434
390.0	20.4448	0.5794	2.564	-15.303
392.0	20.4373	0.6624	2.551	-15.164
394.0	20.4291	0.7410	2.538	-15.047
396.0	20.4196	0.8340	2.525	-14.923
398.0	20.4088	0.9401	2.513	-14.799
400.0	20.3971	1.0419	2.500	-14.691
Serie 1 $\ln(dm/dt T)=9.6-9664.3/T$ ; $r^2=0.9951$ ; $\sigma_a=0.6$ ; $\sigma_b=227.1$ ; $\Delta_1^{\circ}H_m$ (390.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =80.3 ± 1.9				
Serie 2 $\ln(dm/dt T)=9.6-9707.6/T$ ; $r^2=0.9984$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=128.0$ ; $\Delta_1^{\circ}H_m$ (390.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =80.7 ± 1.1				
Serie 3 $\ln(dm/dt T)=9.4-9625.3/T$ ; $r^2=0.9996$ ; $\sigma_a=0.2$ ; $\sigma_b=61.6$ ; $\Delta_1^{\circ}H_m$ (390.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =80.0 ± 0.5				
Serie 4 $\ln(dm/dt T)=9.7-9749.0/T$ ; $r^2=0.9974$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=52.1$ ; $\Delta_1^{\circ}H_m$ (390.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =81.1 ± 0.4				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\circ}H_m$ (4,4'-dimetildifenil disulfuro, 390.0 K) >/kJ·mol <sup>-1</sup> = 80.7 ± 0.6 (u)				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\circ}H_m$ (4,4'-dimetildifenil disulfuro, 390.0 K) >/kJ·mol <sup>-1</sup> = 80.7 ± 1.9 (L, k=3.18, nivel de confianza 0.95)				

**Tabla 52.** Datos experimentales y entalpía de vaporización del difenil sulfuro obtenidos mediante TGA dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
320.0	59.2768	0.1333	3.125	-16.970
322.0	59.2750	0.1616	3.106	-16.771
324.0	59.2729	0.1927	3.086	-16.589
326.0	59.2704	0.2119	3.067	-16.488
328.0	59.2674	0.2577	3.049	-16.286
330.0	59.2641	0.3005	3.030	-16.127
332.0	59.2601	0.3473	3.012	-15.976
334.0	59.2557	0.4031	2.994	-15.821
336.0	59.2506	0.4623	2.976	-15.678
338.0	59.2445	0.5280	2.959	-15.539
340.0	59.2378	0.6013	2.941	-15.403
Serie 2				
320.0	37.4939	0.1226	3.125	-17.054
322.0	37.4923	0.1493	3.106	-16.850
324.0	37.4902	0.1844	3.086	-16.633
326.0	37.4879	0.2127	3.067	-16.484
328.0	37.4852	0.2400	3.049	-16.357
330.0	37.4820	0.2846	3.030	-16.181
332.0	37.4782	0.3352	3.012	-16.011
334.0	37.4739	0.3807	2.994	-15.878
336.0	37.4691	0.4427	2.976	-15.721
338.0	37.4633	0.5036	2.959	-15.586
340.0	37.4567	0.5856	2.941	-15.429
Serie 3				
320.0	27.2718	0.1476	3.125	-16.868
322.0	27.2699	0.1674	3.106	-16.736
324.0	27.2676	0.2024	3.086	-16.540
326.0	27.2649	0.2311	3.067	-16.401
328.0	27.2619	0.2726	3.049	-16.230
330.0	27.2584	0.3179	3.030	-16.070
332.0	27.2543	0.3584	3.012	-15.944
334.0	27.2495	0.4211	2.994	-15.777
336.0	27.2441	0.4863	2.976	-15.627
338.0	27.2380	0.5491	2.959	-15.500
340.0	27.2308	0.6323	2.941	-15.353
Serie 4				
320.0	53.8867	0.1337	3.125	-16.967
322.0	53.8850	0.1587	3.106	-16.789
324.0	53.8831	0.1732	3.086	-16.696
326.0	53.8807	0.2105	3.067	-16.495
328.0	53.8779	0.2483	3.049	-16.323
330.0	53.8747	0.2914	3.030	-16.157
332.0	53.8709	0.3426	3.012	-15.989
334.0	53.8664	0.3905	2.994	-15.852
336.0	53.8614	0.4435	2.976	-15.719
338.0	53.8554	0.5242	2.959	-15.546
340.0	53.8487	0.5816	2.941	-15.436
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T)=9.6-8482.9/T$ ; $r^2=0.9987$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=101.9$ ; $\Delta_1^{\ominus}H_m$ (330.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =70.5 ± 0.8				
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T)=10.0-8649.1/T$ ; $r^2=0.9980$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=128.9$ ; $\Delta_1^{\ominus}H_m$ (330.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =71.9 ± 1.1				
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T)=9.1-8310.0/T$ ; $r^2=0.9994$ ; $\sigma_a=0.2$ ; $\sigma_b=67.6$ ; $\Delta_1^{\ominus}H_m$ (330.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =69.1 ± 0.6				
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T)=9.6-8496.1/T$ ; $r^2=0.9982$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=118.8$ ; $\Delta_1^{\ominus}H_m$ (330.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =70.6 ± 1.0				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\ominus}H_m$ (Difenil sulfuro, 330.0 K) >/kJ·mol <sup>-1</sup> = 70.1 ± 0.8 (u)				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\ominus}H_m$ (Difenil sulfuro, 330.0 K) >/kJ·mol <sup>-1</sup> = 70.1 ± 2.6 (U, k=3.18, nivel de confianza 0.95)				

**Tabla 53.** Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4,4'-dihidroxi difenil sulfuro obtenidos mediante TGA dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
440.0	13.8350	0.5434	2.273	-15.246
442.0	13.8279	0.6545	2.262	-15.056
444.0	13.8196	0.7354	2.252	-14.935
446.0	13.8103	0.8360	2.242	-14.802
448.0	13.7998	0.9190	2.232	-14.703
450.0	13.7879	1.0293	2.222	-14.585
452.0	13.7748	1.1706	2.212	-14.452
454.0	13.7599	1.2951	2.203	-14.347
456.0	13.7436	1.4418	2.193	-14.235
458.0	13.7254	1.5855	2.183	-14.135
460.0	13.7054	1.7615	2.174	-14.026
Serie 2				
440.0	13.2081	0.5703	2.273	-15.198
442.0	13.2008	0.6446	2.262	-15.071
444.0	13.1924	0.7363	2.252	-14.934
446.0	13.1831	0.8299	2.242	-14.809
448.0	13.1727	0.9279	2.232	-14.693
450.0	13.1609	1.0600	2.222	-14.556
452.0	13.1477	1.1342	2.212	-14.484
454.0	13.1330	1.2845	2.203	-14.355
456.0	13.1166	1.4318	2.193	-14.242
458.0	13.0984	1.5922	2.183	-14.131
460.0	13.0786	1.7472	2.174	-14.034
Serie 3				
440.0	13.8835	0.5457	2.273	-15.242
442.0	13.8765	0.6060	2.262	-15.133
444.0	13.8687	0.7009	2.252	-14.983
446.0	13.8599	0.7904	2.242	-14.858
448.0	13.8498	0.8690	2.232	-14.759
450.0	13.8388	0.9895	2.222	-14.625
452.0	13.8263	1.0887	2.212	-14.525
454.0	13.8124	1.2204	2.203	-14.406
456.0	13.7970	1.3618	2.193	-14.292
458.0	13.7796	1.4987	2.183	-14.192
460.0	13.7606	1.6842	2.174	-14.071
Serie 4				
440.0	11.2701	0.5562	2.273	-15.223
442.0	11.2629	0.6455	2.262	-15.070
444.0	11.2551	0.7220	2.252	-14.953
446.0	11.2456	0.8031	2.242	-14.842
448.0	11.2353	0.9289	2.232	-14.692
450.0	11.2235	1.0504	2.222	-14.565
452.0	11.2105	1.1487	2.212	-14.471
454.0	11.1960	1.2450	2.203	-14.386
456.0	11.1800	1.4166	2.193	-14.253
458.0	11.1620	1.5564	2.183	-14.154
460.0	11.1425	1.7263	2.174	-14.046
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T)=12.1-12010.0/T$ ; $r^2=0.9970$ ; $\sigma_a=0.5$ ; $\sigma_b=219.6$ ; $\Delta_1^g H_m$ (450.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =99.9 ± 1.8				
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T)=11.5-11756.9/T$ ; $r^2=0.9986$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=146.2$ ; $\Delta_1^g H_m$ (450.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =97.7 ± 1.2				
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T)=11.6-11809.5/T$ ; $r^2=0.9992$ ; $\sigma_a=0.2$ ; $\sigma_b=108.3$ ; $\Delta_1^g H_m$ (450.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =98.2 ± 0.9				
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T)=11.5-11767.2/T$ ; $r^2=0.9976$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=190.9$ ; $\Delta_1^g H_m$ (450.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =97.8 ± 1.6				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^g H_m$ (4,4'-dihidroxi difenil sulfuro, 450.0 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 98.2 ± 1.2 (u)				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^g H_m$ (4,4'-dihidroxi difenil sulfuro, 450.0 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 98.2 ± 3.8 (U, k=3.18, nivel de confianza 0.95)				

**Tabla 54.** Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4,4'-diaminodifenil sulfuro obtenidos mediante TGA dinámico.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
470.0	12.8205	1.0993	2.128	-14.476
472.0	12.8067	1.1983	2.119	-14.385
474.0	12.7915	1.3228	2.110	-14.282
476.0	12.7748	1.4506	2.101	-14.186
478.0	12.7564	1.5975	2.092	-14.085
480.0	12.7365	1.7345	2.083	-13.999
482.0	12.7145	1.9088	2.075	-13.899
484.0	12.6906	2.0635	2.066	-13.817
486.0	12.6647	2.2584	2.058	-13.722
488.0	12.6361	2.5089	2.049	-13.613
490.0	12.6046	2.6806	2.041	-13.543
Serie 2				
470.0	10.2677	1.1501	2.128	-14.431
472.0	10.2533	1.2447	2.119	-14.347
474.0	10.2376	1.3715	2.110	-14.246
476.0	10.2203	1.4979	2.101	-14.154
478.0	10.2015	1.6371	2.092	-14.061
480.0	10.1808	1.7909	2.083	-13.967
482.0	10.1583	1.9562	2.075	-13.874
484.0	10.1336	2.1453	2.066	-13.778
486.0	10.1066	2.3423	2.058	-13.686
488.0	10.0772	2.5426	2.049	-13.600
490.0	10.0451	2.7864	2.041	-13.504
Serie 3				
470.0	13.5569	1.1562	2.128	-14.425
472.0	13.5424	1.2717	2.119	-14.326
474.0	13.5265	1.3799	2.110	-14.240
476.0	13.5091	1.5184	2.101	-14.140
478.0	13.4898	1.6941	2.092	-14.027
480.0	13.4690	1.8220	2.083	-13.950
482.0	13.4459	1.9876	2.075	-13.858
484.0	13.4214	2.1697	2.066	-13.767
486.0	13.3937	2.3897	2.058	-13.666
488.0	13.3639	2.5808	2.049	-13.585
490.0	13.3311	2.8447	2.041	-13.483
Serie 4				
470.0	14.4991	1.2001	2.128	-14.388
472.0	14.4839	1.3160	2.119	-14.292
474.0	14.4675	1.4235	2.110	-14.209
476.0	14.4495	1.5672	2.101	-14.109
478.0	14.4298	1.6988	2.092	-14.024
480.0	14.4085	1.8767	2.083	-13.920
482.0	14.3850	2.0321	2.075	-13.836
484.0	14.3590	2.2007	2.066	-13.752
486.0	14.3317	2.4248	2.058	-13.651
488.0	14.3013	2.6409	2.049	-13.562
490.0	14.2679	2.8677	2.041	-13.475
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T)=8.6-10844.9/T$ ; $r^2=0.9996$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=72.0$ ; $\Delta_1^{\text{g}}H_m$ (480.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =90.2 ± 0.6				
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T)=8.4-10722.2/T$ ; $r^2=0.9998$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=45.8$ ; $\Delta_1^{\text{g}}H_m$ (480.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =89.1 ± 0.4				
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T)=8.5-10795.6/T$ ; $r^2=0.9996$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=76.4$ ; $\Delta_1^{\text{g}}H_m$ (480.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =89.8 ± 0.6				
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T)=8.0-10527.0/T$ ; $r^2=0.9997$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=58.8$ ; $\Delta_1^{\text{g}}H_m$ (480.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =87.5 ± 0.5				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\text{g}}H_m$ (4,4'-diaminodifenil sulfuro, 480.0 K) >/kJ·mol <sup>-1</sup> = 89.0 ± 0.5 (u)				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\text{g}}H_m$ (4,4'-diaminodifenil sulfuro, 480.0 K) >/kJ·mol <sup>-1</sup> = 89.0 ± 1.6 (U, k=3.18, nivel de confianza 0.95)				

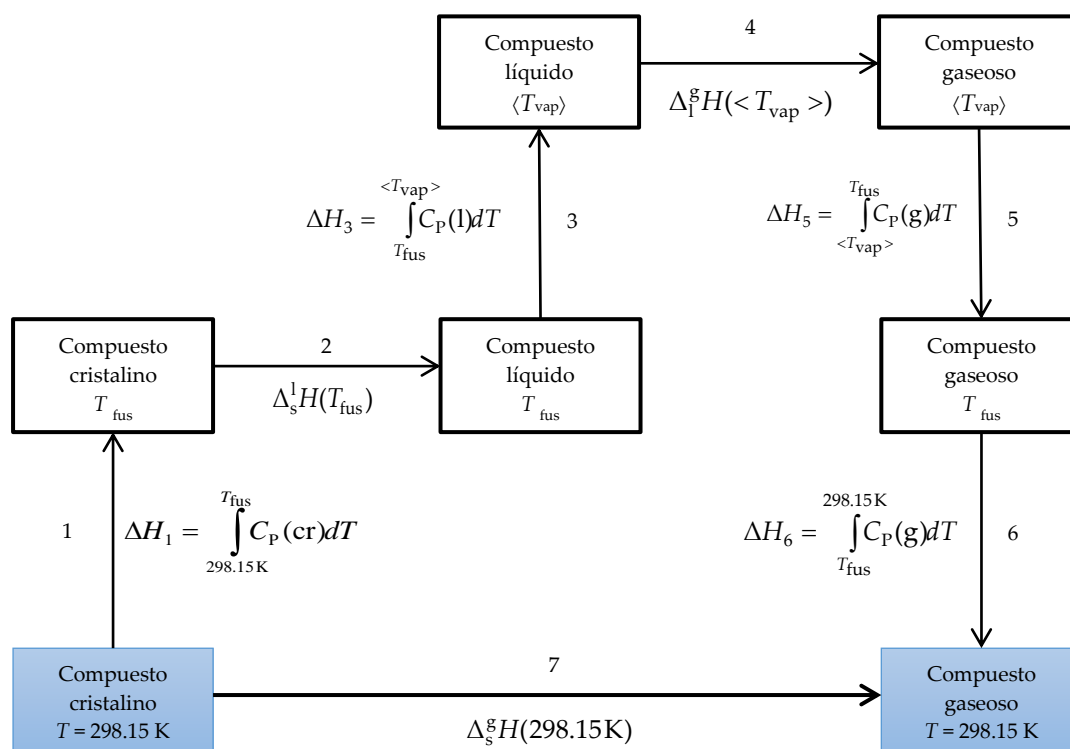
Tabla 55. Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4,4'-ditioldifenil sulfuro obtenidos mediante TGA dinámico.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
430.0	18.0430	0.4997	2.326	-15.353
432.0	18.0372	0.5476	2.315	-15.257
434.0	18.0302	0.5992	2.304	-15.162
436.0	18.0226	0.6653	2.294	-15.053
438.0	18.0141	0.7210	2.283	-14.968
440.0	18.0046	0.8079	2.273	-14.850
442.0	17.9942	0.9233	2.262	-14.712
444.0	17.9827	0.9994	2.252	-14.628
446.0	17.9700	1.0978	2.242	-14.530
448.0	17.9561	1.2227	2.232	-14.417
450.0	17.9407	1.3380	2.222	-14.323
Serie 2				
430.0	13.6161	0.4559	2.326	-15.445
432.0	13.6107	0.4941	2.315	-15.360
434.0	13.6036	0.5540	2.304	-15.241
436.0	13.5973	0.6091	2.294	-15.141
438.0	13.5895	0.6745	2.283	-15.035
440.0	13.5810	0.7275	2.273	-14.955
442.0	13.5714	0.8477	2.262	-14.797
444.0	13.5609	0.9138	2.252	-14.718
446.0	13.5492	1.0296	2.242	-14.594
448.0	13.5364	1.1213	2.232	-14.504
450.0	13.5219	1.2501	2.222	-14.391
Serie 3				
430.0	14.8428	0.4625	2.326	-15.431
432.0	14.8370	0.5099	2.315	-15.328
434.0	14.8304	0.5860	2.304	-15.185
436.0	14.8229	0.6260	2.294	-15.114
438.0	14.8152	0.7030	2.283	-14.993
440.0	14.8061	0.7569	2.273	-14.915
442.0	14.7958	0.8767	2.262	-14.764
444.0	14.7847	0.9907	2.252	-14.637
446.0	14.7724	1.0605	2.242	-14.564
448.0	14.7586	1.1855	2.232	-14.448
450.0	14.7439	1.3143	2.222	-14.341
Serie 4				
430.0	11.1514	0.4389	2.326	-18.515
432.0	11.1462	0.4813	2.315	-18.420
434.0	11.1400	0.5242	2.304	-18.333
436.0	11.1333	0.5942	2.294	-18.205
438.0	11.1257	0.6655	2.283	-18.089
440.0	11.1173	0.7375	2.273	-17.984
442.0	11.1080	0.8303	2.262	-17.864
444.0	11.0976	0.9006	2.252	-17.780
446.0	11.0860	1.0037	2.242	-17.669
448.0	11.0731	1.1297	2.232	-17.549
450.0	11.0591	1.2295	2.222	-17.462
Serie 1 $\ln(dm/dt T)=8.2-10126.8/T$ ; $r^2=0.9985$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=132.4$ ; $\Delta_1^{\text{g}}H_m$ (440.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =84.2 ± 1.1				
Serie 2 $\ln(dm/dt T)=8.5-10307.4/T$ ; $r^2=0.9982$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=147.6$ ; $\Delta_1^{\text{g}}H_m$ (440.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =85.7 ± 1.2				
Serie 3 $\ln(dm/dt T)=9.1-10567.3/T$ ; $r^2=0.9976$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=171.3$ ; $\Delta_1^{\text{g}}H_m$ (440.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =87.9 ± 1.4				
Serie 4 $\ln(dm/dt T)=5.6-10391.9/T$ ; $r^2=0.9976$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=111.2$ ; $\Delta_1^{\text{g}}H_m$ (440.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> =86.4 ± 0.9				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\text{g}}H_m$ (4,4'-ditioldifenil sulfuro, 440.0 K) /kJ·mol <sup>-1</sup> = 85.9 ± 1.1 (u)				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\text{g}}H_m$ (4,4'-ditioldifenil sulfuro, 440.0 K) /kJ·mol <sup>-1</sup> = 85.9 ± 3.5 (U, k=3.18, nivel de confianza 0.95)				

**Tabla 56.** Datos experimentales y entalpía de vaporización del 2-aminodifenil sulfuro obtenidos mediante TGA dinámico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
390.0	18.3365	0.8065	2.564	-14.972
392.0	18.3262	0.9022	2.551	-14.855
394.0	18.3146	1.0177	2.538	-14.729
396.0	18.3016	1.1584	2.525	-14.595
398.0	18.2869	1.2954	2.513	-14.478
400.0	18.2703	1.4531	2.500	-14.358
402.0	18.2518	1.6252	2.488	-14.241
404.0	18.2311	1.8204	2.475	-14.123
406.0	18.2079	2.0487	2.463	-14.000
408.0	18.1820	2.2665	2.451	-13.894
410.0	18.1533	2.5185	2.439	-13.783
Serie 2				
390.0	17.3992	0.8563	2.564	-14.912
392.0	17.3883	0.9694	2.551	-14.783
394.0	17.3760	1.0858	2.538	-14.665
396.0	17.3620	1.2235	2.525	-14.540
398.0	17.3463	1.3659	2.513	-14.425
400.0	17.3289	1.5446	2.500	-14.297
402.0	17.3092	1.7158	2.488	-14.187
404.0	17.2874	1.9059	2.475	-14.077
406.0	17.2631	2.1322	2.463	-13.960
408.0	17.2361	2.3728	2.451	-13.848
410.0	17.2057	2.6270	2.439	-13.741
Serie 3				
390.0	17.1095	0.8610	2.564	-14.907
392.0	17.0987	0.9590	2.551	-14.794
394.0	17.0863	1.0957	2.538	-14.655
396.0	17.0725	1.2379	2.525	-14.528
398.0	17.0570	1.3474	2.513	-14.439
400.0	17.0394	1.5756	2.500	-14.277
402.0	17.0199	1.7028	2.488	-14.195
404.0	16.9979	1.9496	2.475	-14.054
406.0	16.9733	2.1324	2.463	-13.960
408.0	16.9462	2.3607	2.451	-13.853
410.0	16.9160	2.6366	2.439	-13.738
Serie 4				
390.0	17.2219	0.7432	2.564	-15.054
392.0	17.2124	0.8572	2.551	-14.906
394.0	17.2014	0.9697	2.538	-14.778
396.0	17.1892	1.0729	2.525	-14.672
398.0	17.1753	1.2132	2.513	-14.544
400.0	17.1598	1.3653	2.500	-14.420
402.0	17.1425	1.5306	2.488	-14.301
404.0	17.1229	1.6961	2.475	-14.194
406.0	17.1015	1.8852	2.463	-14.083
408.0	17.0775	2.0857	2.451	-13.977
410.0	17.0509	2.3351	2.439	-13.859
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 9.6 - 9566.3/T$ ; $r^2 = 0.9999$ ; $\sigma_a = 0.1$ ; $\sigma_b = 38.4$ ; $\Delta_1^{\ominus} H_m$ (400.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 79.5 ± 0.3				
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 9.1 - 9360.2/T$ ; $r^2 = 0.9999$ ; $\sigma_a = 0.1$ ; $\sigma_b = 34.2$ ; $\Delta_1^{\ominus} H_m$ (400.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 77.8 ± 0.3				
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T) = 9.1 - 9371.4/T$ ; $r^2 = 0.9988$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 107.4$ ; $\Delta_1^{\ominus} H_m$ (400.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 77.9 ± 0.9				
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T) = 9.2 - 9433.7/T$ ; $r^2 = 0.9994$ ; $\sigma_a = 0.2$ ; $\sigma_b = 76.0$ ; $\Delta_1^{\ominus} H_m$ (400.0 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 78.4 ± 0.6				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\ominus} H_m$ (2-aminodifenil sulfuro, 400.0 K) \rangle /kJ·mol <sup>-1</sup> = 78.6 ± 0.4 (u)				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_1^{\ominus} H_m$ (2-aminodifenil sulfuro, 400.0 K) \rangle /kJ·mol <sup>-1</sup> = 78.6 ± 1.3 (U, k=3.18, nivel de confianza 0.95)				

A partir de los datos de entalpía de vaporización de los disulfuros y sulfuros estudiados a la temperatura media de vaporización se calcula la entalpía de sublimación a 298.15 K, la cual puede ser calcula usando una trayectoria como la planteada en la figura 42, considerando que la entalpía es una función de estado. La trayectoria inicia con el compuesto en fase cristalina a 298.15 K, el cual se calienta hasta la temperatura de fusión, la entalpía asociada con este calentamiento es  $\Delta H_1$ , la cual es calculada usando la capacidad calorífica de la fase cristalina desde 298.15 K hasta la temperatura de fusión del compuesto ( $T_{fus}$ ) (etapa 1). La etapa 2 es la fusión del compuesto, cuya entalpía del corresponde a la entalpía de fusión. Ahora el compuesto líquido se calienta hasta la temperatura de vaporización, la entalpía correspondiente a este calentamiento es  $\Delta H_3$  y se calcula usando la capacidad calorífica de la fase líquida desde  $T_{fus}$  hasta la temperatura media de vaporización ( $\langle T_{vap} \rangle$ ) (etapa 3). A la temperatura media de vaporización se tiene asociada la entalpía de vaporización (etapa 4). Una vez que el compuesto se encuentra en fase gaseosa a ( $T_{vap}$ ), éste es enfriado hasta la  $T_{fus}$ , la entalpía asociada a este enfriamiento es  $\Delta H_5$  y se obtiene usando la capacidad calorífica de la fase gaseosa desde ( $T_{vap}$ ) hasta  $T_{fus}$  (etapa 5). Finalmente el compuesto en fase gaseosa se enfría desde  $T_{fus}$  hasta 298.15 K, donde la entalpía se obtiene calculando  $\Delta H_6$  (etapa 6). La suma de todo el ciclo corresponde a la entalpía de sublimación a 298.15 K.



**Figura 42.** Ruta teórica para calcular las entalpías de sublimación a 298.15 K a partir de las entalpías de vaporización y fusión y la capacidad calorífica.

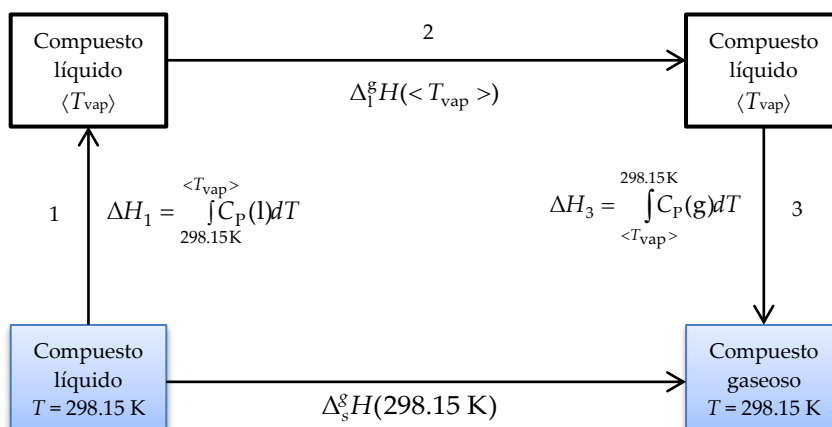
Las integrales correspondientes a las  $\Delta H_1$  y  $\Delta H_2$  se calcularon usando las ecuaciones de las capacidades caloríficas de las fases sólida y líquida respectivamente, las cuales fueron determinadas mediante DSC. Las integrales correspondientes a  $\Delta H_3$  y  $\Delta H_4$  se calcularon usando la función de partición  $Q$ , a partir de la cual se obtiene la ecuación 68. Los detalles de la obtención de la ecuación 68 se muestran en el anexo 5.

$$\Delta H = 4R(T_2 - T_1) + \frac{R}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{h \nu_i}{k} \left[ \coth\left(\frac{h\nu_i}{2kT_2}\right) - \coth\left(\frac{h\nu_i}{2kT_1}\right) \right] \quad (68)$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura en los límites de integración 1 y 2,  $k$  es la constante de Boltzman,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu_i$  son las  $i$ -ésimas frecuencias vibracionales moleculares. El cálculo de esta integral fue realizado por el Dr. Julio Manuel Hernández Pérez del laboratorio de Fisicoquímica Teórica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.

Para el cálculo de la entalpía de vaporización a 298.15 K del difenil sulfuro, el cual es líquido a temperatura ambiente, se planteó la ruta teórica que se muestra en la figura 43. Esta ruta consta de tres etapas, en la primera el compuesto líquido se calienta desde 298.15 K hasta la temperatura media de vaporización ( $T_{\text{vap}}$ ), la entalpía asociada con este calentamiento es  $\Delta H_1$ . A la temperatura media de vaporización se lleva a cabo el cambio de fase de líquido a gas, el cual tiene asociado la entalpía de vaporización (etapa 2). A continuación el gas se enfría hasta 298.15 K y la entalpía asociada a este enfriamiento corresponde la  $\Delta H_3$  (etapa 3). Finalmente, la suma de todo el ciclo corresponde a la entalpía de vaporización a 298.15 K.  $\Delta H_1$  es calculada a partir de la ecuación de capacidad calorífica de la fase líquida y  $\Delta H_3$  se calcula a partir de la ecuación 68.

En la tabla 57 se muestran los valores para cada una de las integrales de acuerdo a las trayectorias de las figuras 42 y 43.



**Figura 43.** Ruta teórica para calcular las entalpías de vaporización a 298.15 K a partir de las entalpías de vaporización y capacidad calorífica.

**Tabla 57.** Valores experimentales de entalpías de fusión y vaporización e integrales necesarias para calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K de acuerdo a la figura 42 y 43.

	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ <sup>a</sup>	$\frac{\Delta_s^l H_m^\circ(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ <sup>a</sup>	$\frac{T_{\text{vap}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_1^g H_m^\circ(< T_{\text{vap}} >)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ <sup>b</sup>	$\frac{\int_{298.15\text{K}}^{T_{\text{fus}}} C_p(\text{s})dT}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ <sup>c</sup>	$\frac{\int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_p(\text{l})dT}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ <sup>c</sup>	$\frac{\int_{T_{\text{vap}}}^{T_{\text{fus}}} C_p(\text{g})dT}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\int_{T_{\text{fus}}}^{298.15\text{K}} C_p(\text{g})dT}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_s^g H_m^\circ(298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ <sup>d</sup>
Difenil disulfuro	331.86 ± 0.38	27.99 ± 1.19	370.0	73.3 ± 1.6	8.86 ± 0.01	13.10 ± 0.01	-9.21	-7.44	106.6 ± 1.7
2,2'-diaminodifenil disulfuro	364.52 ± 0.39	31.52 ± 0.62	410.0	88.1 ± 4.1	16.93 ± 0.01	19.80 ± 0.01	-14.54	-18.58	123.2 ± 4.1
4,4'-diaminodifenil disulfuro	349.34 ± 0.36	25.77 ± 1.25	460.0	102.3 ± 5.1	16.33 ± 0.01	49.00 ± 0.03	-36.39	-14.08	142.9 ± 5.3
2,2'-dinitrodifenil disulfuro	470.71 ± 0.38	39.45 ± 0.55	490.0	92.8 ± 1.3	68.15 ± 0.10	10.56 ± 0.03	-7.66	-58.45	144.9 ± 1.4
4,4'-dinitrodifenil disulfuro	456.23 ± 0.46	35.81 ± 0.75	480.0	100.2 ± 4.5	58.98 ± 0.06	12.10 ± 0.28	-9.29	-52.81	145.0 ± 4.6
4,4'-dimetildifenil disulfuro	316.11 ± 0.55	28.00 ± 0.65	390.0	80.7 ± 1.9	5.64 ± 0.01	28.30 ± 0.04	-22.10	-4.78	115.8 ± 2.0
Difenil sulfuro	248.68 ± 0.54	9.03 ± 0.53	330.0	70.1 ± 2.6	8.42 ± 0.01 <sup>e</sup>	-	-	-6.25 <sup>e</sup>	72.3 ± 2.7 <sup>f</sup>
4,4'-dihidroxidifenil sulfuro	425.52 ± 0.37	33.54 ± 0.63	450.0	98.2 ± 3.8	38.61 ± 0.02	10.86 ± 0.02	-7.56	-33.76	139.9 ± 3.9
4,4'-diaminodifenil sulfuro	380.31 ± 0.34	22.90 ± 0.49	480.0	89.0 ± 1.6	25.18 ± 0.01	42.30 ± 0.09	-31.94	-21.72	125.7 ± 1.7
4,4'-ditioldifenil sulfuro	389.36 ± 0.32	28.19 ± 0.44	440.0	85.9 ± 3.5	30.14 ± 0.02	25.02 ± 0.06	-15.59	-24.39	129.3 ± 3.5
2-aminodifenil sulfuro	314.83 ± 0.33	25.82 ± 0.54	400.0	78.6 ± 1.3	3.95 ± 0.01	29.06 ± 0.04	-21.26	-3.62	112.6 ± 1.4

<sup>a</sup> Incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k=3.18$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución  $t$  student.

<sup>b</sup> Incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k=3.18$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución  $t$  student.

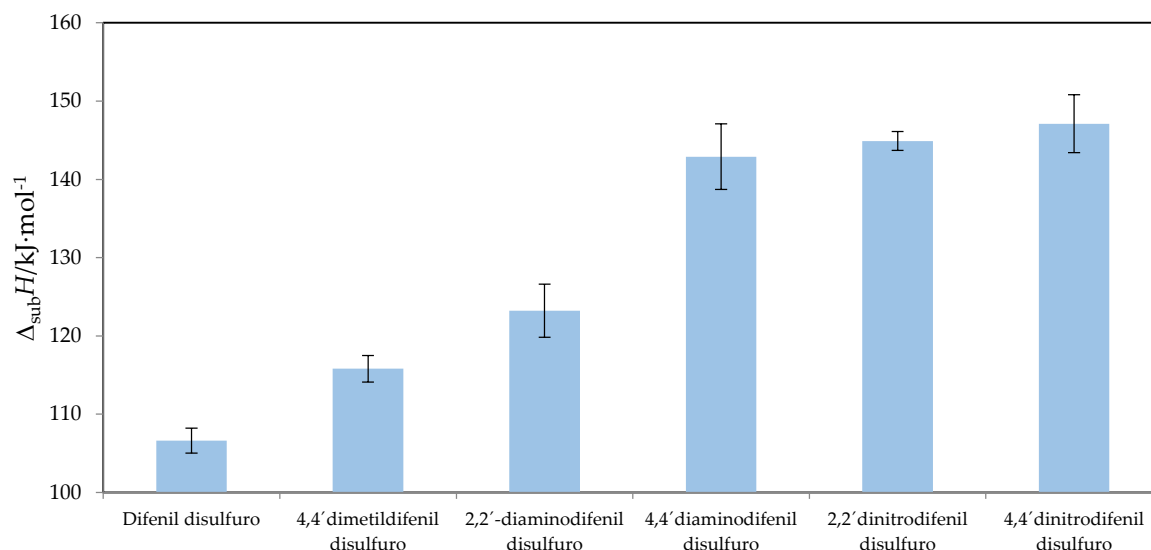
<sup>c</sup> Incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución  $t$  student.

<sup>d</sup> La incertidumbre fue calculada como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de cada término del diagrama de la figura 42.

<sup>e</sup> Estas integrales corresponden a las integrales de la ruta teórica de la figura 43.

<sup>f</sup> Este valor corresponde a la entalpía de vaporización.

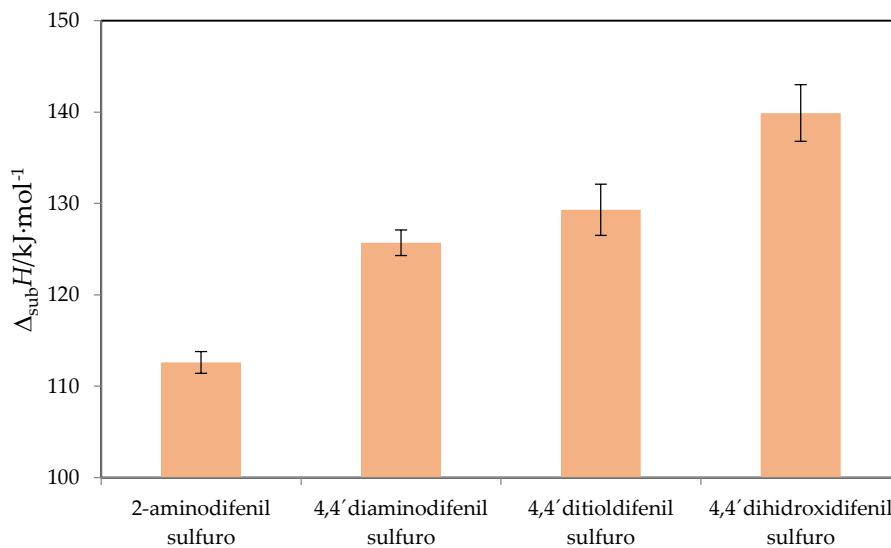
De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 57 se puede realizar el siguiente análisis: se observa que la entalpía de sublimación para los compuestos disulfuro cambia de acuerdo al orden mostrado en la figura 44. Los compuestos donde los grupos nitro están sustituidos en la posición dos o cuatro del difenil disulfuro son los que tienen los valores más altos de entalpía de sublimación en comparación con los compuestos con grupos amino en las mismas posiciones. Esta observación concuerda con la discusión realizada para los datos de fusión obtenidos por DSC, donde se discutió que los anillos aromáticos en los compuestos 2,2'-dinitrodifenil disulfuro y 4,4'-dinitrodifenil disulfuro tienen la orientación espacial adecuada para lograr interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$ . Entre los dos compuestos nitrados, el 2,2'-dinitrodifenil disulfuro es el que tiene la entalpía de sublimación más alta. Como se mencionó anteriormente, en este compuesto existe una interacción adicional, además de las interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$ , un puente de hidrógeno N-O...H, donde el átomo de hidrógeno está enlazado covalentemente al carbono cinco del fenilo de una molécula vecina, esta interacción adicional no se observa en el 4,4'-dinitrodifenil disulfuro.



**Figura 44.** Entalpías de sublimación de la familia de difenil disulfuros, donde las barras de error corresponden a la incertidumbre expandida.

Por otra parte, se observa que la entalpía de sublimación de los compuestos sulfuro cambia de acuerdo a la figura 45, en la cual se observa una tendencia similar a la encontrada en los datos de fusión:  $T_{\text{fus}}(4,4'\text{-dihidroxidifenil sulfuro}) > T_{\text{fus}}(4,4'\text{-ditioldifenil sulfuro}) > T_{\text{fus}}(4,4'\text{-diaminodifenil sulfuro}) > T_{\text{fus}}(2\text{-aminodifenil sulfuro})$ . Los compuestos 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro y 4,4'-ditioldifenil sulfuro presentan los valores más altos de entalpía de sublimación ya que de acuerdo con los datos cristalográficos ambos compuestos presentan interacciones de puente de hidrógeno de la forma O-H...O y S-H...S respectivamente, sin embargo, el puente de hidrógeno en el 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro es más fuerte ya que el átomo de oxígeno es más electronegativo que el

átomo de azufre, por lo cual este compuesto tiene una mayor entalpía de sublimación. Para el 4,4'-diaminodifenil sulfuro no se observa algún puente de hidrógeno intermolecular.



**Figura 45.** Entalpías de sublimación de la familia de difenil sulfuros, donde las barras de error corresponden a la incertidumbre expandida.

#### 5.4.2 Termogravimetría en régimen isotérmico

Bajo un régimen isotérmico, se midió la pérdida de masa de la fase sólida en función de la temperatura para el antraceno, el pireno y el ácido benzoico, a partir de la cual se obtuvo la entalpía de sublimación. La figura 18 muestra un perfil termogravimétrico de estos experimentos, y los resultados de estos experimentos se muestran en las tablas 58-60. En éstas se muestra la velocidad de pérdida de masa  $dm/dt$  a la temperatura  $T$ , el inverso de  $T$  y el  $\ln(dm/dt \cdot T)$ . La entalpía de sublimación y la incertidumbre asociada se calcularon como se describió anteriormente para los compuestos estándares en régimen dinámico de temperatura.

**Tabla 58.** Datos experimentales y entalpía de sublimación del antraceno obtenidos mediante TGA en régimen isotérmico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1			
383.15	0.1291	2.610	-16.822
393.15	0.2839	2.544	-16.008
403.15	0.5948	2.480	-15.243
413.15	1.1845	2.420	-14.530
423.15	2.2353	2.363	-13.871
433.15	3.9926	2.309	-13.268
Serie 2			
383.15	0.1143	2.610	-16.944
393.15	0.2540	2.544	-16.119
403.15	0.5382	2.480	-15.343
413.15	1.0791	2.420	-14.623
423.15	2.0600	2.363	-13.953
433.15	3.7222	2.309	-13.338
Serie 3			
383.15	0.1233	2.610	-16.868
393.15	0.2719	2.544	-16.052
403.15	0.5704	2.480	-15.285
413.15	1.1362	2.420	-14.572
423.15	2.1493	2.363	-13.910
433.15	3.8434	2.309	-13.306
Serie 4			
383.15	0.1144	2.610	-16.943
393.15	0.2547	2.544	-16.117
403.15	0.5370	2.480	-15.346
413.15	1.0775	2.420	-14.625
423.15	2.0484	2.363	-13.958
433.15	3.6758	2.309	-13.350
Serie 5			
383.15	0.1143	2.610	-16.944
393.15	0.2530	2.544	-16.124
403.15	0.5333	2.480	-15.353
413.15	1.0668	2.420	-14.635
423.15	2.0262	2.363	-13.969
433.15	3.6398	2.309	-13.360
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 14.1 - 11821.0/T$ ; $r^2 = 0.9997$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 108.5$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (408.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = $98.3 \pm 0.9$			
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 14.4 - 11988.5/T$ ; $r^2 = 0.9997$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 104.2$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (408.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = $99.7 \pm 0.9$			
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T) = 14.1 - 11846.5/T$ ; $r^2 = 0.9997$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 109.2$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (408.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = $98.5 \pm 0.9$			
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T) = 14.3 - 11946.6/T$ ; $r^2 = 0.9996$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 114.0$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (408.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = $99.3 \pm 0.9$			
Serie 5 $\ln(dm/dt \cdot T) = 14.2 - 11917.4/T$ ; $r^2 = 0.9997$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 107.6$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (408.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = $99.1 \pm 0.9$			
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{cr}^g H_m$ (Antraceno, 408.15 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = $99.0 \pm 0.9$ (u)			
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{cr}^g H_m$ (Antraceno, 408.15 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = $99.0 \pm 2.5$ (U, $k=2.78$ , nivel de confianza 0.95)			

**Tabla 59.** Datos experimentales y entalpía de sublimación del pireno obtenidos mediante TGA en régimen isotérmico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1			
363.15	0.0160	2.754	-18.963
373.15	0.0389	2.680	-18.049
383.15	0.0821	2.610	-17.274
393.15	0.1773	2.544	-16.479
403.15	0.3627	2.480	-15.738
413.15	0.7075	2.420	-15.046
Serie 2			
363.15	0.0126	2.754	-19.206
373.15	0.0308	2.680	-18.281
383.15	0.0645	2.610	-17.516
393.15	0.1390	2.544	-16.723
403.15	0.2890	2.480	-15.965
413.15	0.5732	2.420	-15.256
Serie 3			
363.15	0.0102	2.754	-19.414
373.15	0.0251	2.680	-18.486
383.15	0.0526	2.610	-17.720
393.15	0.1148	2.544	-16.914
403.15	0.2381	2.480	-16.159
413.15	0.4739	2.420	-15.446
Serie 4			
363.15	0.0102	2.754	-19.412
373.15	0.0253	2.680	-18.477
383.15	0.0538	2.610	-17.697
393.15	0.1152	2.544	-16.910
403.15	0.2383	2.480	-16.158
413.15	0.4724	2.420	-15.449
Serie 5			
363.15	0.0114	2.754	-19.307
373.15	0.0276	2.680	-18.391
383.15	0.0588	2.610	-17.609
393.15	0.1243	2.544	-16.834
403.15	0.2593	2.480	-16.074
413.15	0.5119	2.420	-15.369
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 13.3 - 11720.0/T$ ; $r^2 = 0.9999$ ; $\sigma_a = 0.2$ ; $\sigma_b = 71.4$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (388.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 97.4 ± 0.6			
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 13.3 - 11793.4/T$ ; $r^2 = 0.9998$ ; $\sigma_a = 0.2$ ; $\sigma_b = 85.5$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (388.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 98.1 ± 0.7			
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T) = 13.2 - 11852.8/T$ ; $r^2 = 0.9998$ ; $\sigma_a = 0.2$ ; $\sigma_b = 86.5$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (388.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 98.5 ± 0.7			
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T) = 13.2 - 11825.4/T$ ; $r^2 = 0.9998$ ; $\sigma_a = 0.2$ ; $\sigma_b = 83.3$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (388.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 98.3 ± 0.7			
Serie 5 $\ln(dm/dt \cdot T) = 13.1 - 11761.1/T$ ; $r^2 = 0.9999$ ; $\sigma_a = 0.2$ ; $\sigma_b = 71.6$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (388.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = 97.8 ± 0.6			
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{cr}^g H_m$ (Pireno, 388.15 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 98.0 ± 0.7 ( <i>u</i> )			
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{cr}^g H_m$ (Pireno, 388.15 K) > /kJ·mol <sup>-1</sup> = 98.0 ± 2.0 ( <i>U</i> , <i>k</i> =2.78, nivel de confianza 0.95)			

**Tabla 60.** Datos experimentales y entalpía de sublimación del ácido benzoico obtenidos mediante TGA en régimen isotérmico.

$T$ K	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1			
369.15	1.1384	2.709	-14.682
372.15	1.4481	2.687	-14.434
375.15	1.8270	2.666	-14.193
378.15	2.2871	2.644	-13.961
381.15	2.8459	2.624	-13.734
384.15	3.5155	2.603	-13.515
387.15	4.2867	2.583	-13.309
390.15	5.1843	2.563	-13.111
393.15	6.1849	2.543	-12.927
Serie 2			
369.15	1.0529	2.709	-14.761
372.15	1.3380	2.687	-14.513
375.15	1.6949	2.666	-14.268
378.15	2.1297	2.644	-14.032
381.15	2.6470	2.624	-13.807
384.15	3.2461	2.603	-13.595
387.15	3.9311	2.583	-13.396
390.15	4.6945	2.563	-13.210
393.15	5.9886	2.544	-12.959
Serie 3			
369.15	1.0833	2.709	-14.732
372.15	1.3761	2.687	-14.485
375.15	1.7391	2.666	-14.243
378.15	2.1810	2.644	-14.008
381.15	2.7062	2.624	-13.785
384.15	3.3245	2.603	-13.571
387.15	4.0374	2.583	-13.369
390.15	4.8593	2.563	-13.176
393.15	5.7601	2.544	-12.998
Serie 4			
369.15	1.1146	2.709	-14.704
372.15	1.4107	2.687	-14.460
375.15	1.7793	2.666	-14.220
378.15	2.2267	2.644	-13.987
381.15	2.8084	2.624	-13.747
384.15	3.4507	2.603	-13.534
387.15	4.1910	2.583	-13.332
390.15	5.0473	2.563	-13.138
393.15	6.0105	2.544	-12.956
Serie 5			
369.15	1.0906	2.709	-14.725
372.15	1.3838	2.687	-14.479
375.15	1.7478	2.666	-14.238
378.15	2.1902	2.644	-14.004
381.15	2.7145	2.624	-13.781
384.15	3.3368	2.603	-13.567
387.15	4.0531	2.583	-13.365
390.15	4.8871	2.563	-13.170
393.15	5.8147	2.544	-12.989
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 14.2 - 10652.1/T$ ; $r^2 = 0.9992$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 113.6$ ; $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}} (381.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 88.6 \pm 0.9$			
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 14.3 - 10723.0/T$ ; $r^2 = 0.9991$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 119.1$ ; $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}} (381.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 89.2 \pm 1.0$			
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T) = 13.8 - 10526.4/T$ ; $r^2 = 0.9988$ ; $\sigma_a = 0.4$ ; $\sigma_b = 138.6$ ; $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}} (381.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 87.5 \pm 1.2$			
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T) = 14.1 - 10639.6/T$ ; $r^2 = 0.9989$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 133.2$ ; $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}} (381.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 88.5 \pm 1.1$			
Serie 5 $\ln(dm/dt \cdot T) = 13.8 - 10532.8/T$ ; $r^2 = 0.9990$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 126.3$ ; $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}} (381.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 87.6 \pm 1.0$			
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{\text{s}}^{\text{g}} H_{\text{m}} (\text{Ácido benzoico}, 381.15 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 88.3 \pm 1.0 (u)$			
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{\text{s}}^{\text{g}} H_{\text{m}} (\text{Ácido benzoico}, 381.15 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 88.3 \pm 2.8 (U, k=2.78, \text{ nivel de confianza } 0.95)$			

Con los datos de entalpía de sublimación del antraceno, el pireno y el ácido benzoico a la temperatura media de sublimación  $\Delta_s^g H_m \langle T_{\text{sub}} \rangle$  se calculó la entalpía de sublimación a 298.15 K  $\Delta_s^g H_m \langle 298.15 \text{ K} \rangle$  por medio de la ruta teórica planteada en la figura 46. Esta ruta inicia con el compuesto sólido a 298.15 K, el cual es calentado hasta la temperatura media de sublimación, la entalpía involucrada en este calentamiento se calcula integrando la capacidad calorífica de la fase sólida desde 298.15 K hasta  $T_{\text{sub}}$ . Enseguida se lleva a cabo el cambio de fase de sólido a gas, al cual se asocia la entalpía de sublimación  $\Delta_s^g H_m \langle T_{\text{sub}} \rangle$ . Finalmente, el gas se enfría desde la temperatura media de sublimación hasta 298.15 K, donde el cambio de entalpía asociado se calcula integrando la capacidad calorífica de la fase gaseosa. La suma de estas tres etapas conducen a obtener el valor de la entalpía de sublimación a 298.15 K. La integral  $\Delta H_1$  se calculó usando la ecuación de capacidad calorífica de la fase sólida la cual fue determinada mediante DSC. El cálculo de la integral  $\Delta H_2$  fue realizado por el Dr. Gastón Perdomo León del laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP. En la tabla 61 se muestra el valor numérico de cada etapa.

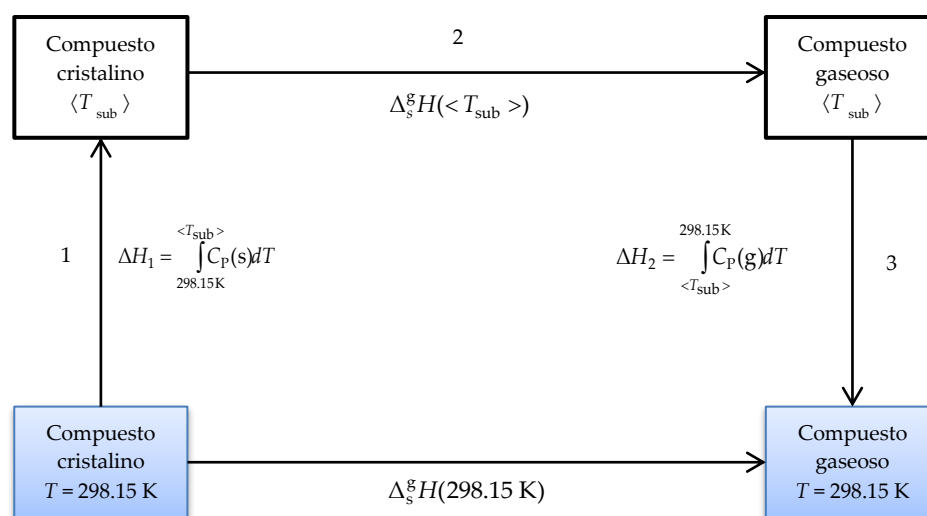


Figura 46. Ruta teórica para calcular las entalpías de sublimación a 298.15 K.

Table 61. Valores experimentales de entalpías de sublimación e integrales necesarias para calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K de acuerdo a la figura 46.

	$T_{\text{sub}}$ K	$\Delta_s^g H_m \langle T_{\text{sub}} \rangle^a$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\int_{298.15\text{K}}^{T_{\text{sub}}} C_p(s) dT^b$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\int_{T_{\text{sub}}}^{298.15\text{K}} C_p(g) dT$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_s^g H_m(298.15\text{K})^c$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Antraceno	408.15	$99.0 \pm 2.5$	$28.00 \pm 0.13$	-24.49	$102.5 \pm 2.5$
Pireno	388.15	$98.0 \pm 2.0$	$24.36 \pm 0.05$	-21.31	$101.1 \pm 2.0$
Ácido benzoico	381.15	$88.3 \pm 2.8$	$13.56 \pm 0.03$	-11.91	$90.0 \pm 2.8$

<sup>a</sup> Incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución  $t$  student.

<sup>b</sup> Incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución  $t$  student.

<sup>c</sup> La incertidumbre fue calculada como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de cada término del diagrama de la figura 46.

La tabla 62 resume los datos de la entalpía de sublimación en el intervalo de trabajo y a 298.15 K, así como una comparación del valor obtenido en este trabajo con los valores recomendados y los que fueron obtenidos mediante otras técnicas, incluyendo TGA bajo régimen dinámico. Los resultados presentados en esta tabla muestran que existe una buena consistencia entre los valores obtenidos usando termogravimetría bajo régimen isotérmico y los valores reportados mediante otras técnicas. Estos resultados proveen la validez adecuada del procedimiento y las condiciones de trabajo en el equipo TGA para el estudio de compuestos orgánicos bajo régimen isotérmico.

**Tabla 62.** Entalpías de sublimación del antraceno, el pireno y el ácido benzoico estudiados en este trabajo y reportados en la literatura obtenidos mediante otras técnicas.

Compuesto	Técnica <sup>a</sup>	Intervalo de T K	$\Delta_{cr}^{\circ} H_m(T_{med})$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$T_{med}$ K	$\Delta_{cr}^{\circ} H_m(298.15\text{K})$ kJ · mol <sup>-1</sup>	Ref.
Antraceno	VR				101.9 ± 1.3	[94]
	KE	340-360	98.8 ± 0.4	350	100.2 ± 0.4	[125]
	CGC-DSC	298.15	100.8 ± 3.4	298.15	100.8 ± 3.4	[126]
	DC	NA	NA	NA	100.8 ± 1.7	[127]
	ME	342-359	98.5	351	100.2	[128]
	ME-TGA	323.3-367	99.2 ± 0.9	345.3	100.6 ± 0.9	[129]
	GS	313-363	102.6 ± 2.6	338.0	103.9 ± 2.7	[130]
	TGA din	380.0-400.0	98.8 ± 3.3	390.0	101.8 ± 3.3	Este trabajo
TGA iso	383.15-433.15	99.0 ± 2.5	408.15	<b>102.5 ± 2.5<sup>b</sup></b>	Este trabajo	
Pireno	ME	322-381	97.8 ± 3.3	352	99.7 ± 3.4	[143]
	PG	353-393	99.31 ± 0.9	373	102.3 ± 1.5	[138]
	T	314-454	97.9	433	100.74 ± 2.84	[140]
	ME	348-419	97.47 ± 0.70	384	100.34 ± 2.0	[144]
	ME	351	100.1 ± 1.7	351	101.9 ± 1.8	[145]
	C	348-419	97.68 ± 0.3	384	100.55 ± 1.9	[144]
	TGA iso	363.15-413.15	98.0 ± 2.0	488.2	<b>101.1 ± 2.0<sup>b</sup></b>	Este trabajo
Ácido benzoico	VR				89.700 ± 1.000	[10]
	KE	307-314	88.700 ± 1.700	310.5	89.250 ± 1.700	[131]
	SM	NA	NA	NA	91.4 ± 0.5	[132]
	CM	338.2-383.4	86.18 ± 0.33	360.8	86.92 ± 1.67	[133]
	KE	291-307	90.89	299	90.91	[134]
	C	321	87.75 ± 0.60	321	88.90 ± 0.60	[36]
	ME	293-313	90.35 ± 0.256	303	90.6 ± 0.4	[135]
	TGA din	338.0-358.0	90.2 ± 5.3	348.0	91.3 ± 5.3	Este trabajo
	TGA iso	372.15-393.15	88.3 ± 2.8	381.2	<b>90.0 ± 2.8<sup>b</sup></b>	Este trabajo

Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.1\text{ K}$

<sup>a</sup> Técnicas: VR= Valor recomendado; ME=Método de efusión; DC= Calorimetría de gota; KE= Efusión de Knudsen; C= Calorimetría; PG=Medición de presión; DSC=Calorimetría diferencial de barrido; CM= Microcalorimetría Calvet; TGA din= Termogravimetría con régimen dinámico; TGA iso= Termogravimetría con régimen isotérmico; SM= Método estático; CGC= Correlación cromatográfica; IP=Pistón inclinado. NA= NO disponible.

<sup>b</sup> La incertidumbre asociada corresponde la incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución *t*-student.

Una vez que se probó la validez de la técnica termogravimétrica bajo régimen isotérmico se utilizó para el estudio de los disulfuros y sulfuros. En pruebas preliminares se observó que solamente para el difenil disulfuro existió una pérdida de masa apreciable en fase cristalina, para el resto de los compuestos no lo hubo, incluso aplicando isothermas de hasta 120 min. Debido a ello,

éste fue el único compuesto estudiado bajo el régimen isotérmico, en la tabla 63 se muestran los resultados de los experimentos realizados.

El cálculo de la entalpía de sublimación a 298.15 K se llevó a cabo de acuerdo a la ruta de la figura 46, los resultados se muestran en la tabla 64.

**Tabla 63.** Datos experimentales y entalpía de sublimación del difenil disulfuro obtenidos mediante TGA isotérmica.

$\frac{T}{K}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1			
316.15	0.0140	3.163	-19.236
319.15	0.0190	3.133	-18.921
322.15	0.0279	3.104	-18.527
325.15	0.0398	3.075	-18.163
328.15	0.0570	3.047	-17.794
Serie 2			
316.15	0.0130	3.163	-19.310
319.15	0.0181	3.133	-18.969
322.15	0.0258	3.104	-18.606
325.15	0.0371	3.076	-18.233
328.15	0.0535	3.047	-17.858
Serie 3			
316.15	0.0140	3.163	-19.236
319.15	0.0189	3.133	-18.926
322.15	0.0275	3.104	-18.542
325.15	0.0389	3.075	-18.186
328.15	0.0551	3.047	-17.828
Serie 4			
316.15	0.0139	3.163	-19.243
319.15	0.0188	3.133	-18.932
322.15	0.0268	3.104	-18.568
325.15	0.0381	3.075	-18.207
328.15	0.0549	3.047	-17.832
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 20.5 - 12586.6/T$ ; $r^2 = 0.9985$ ; $\sigma_a = 0.9$ ; $\sigma_b = 280.6$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (322.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = $104.6 \pm 2.3$			
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 20.5 - 12585.3/T$ ; $r^2 = 0.9991$ ; $\sigma_a = 0.7$ ; $\sigma_b = 216.6$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (322.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = $104.6 \pm 1.8$			
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T) = 19.6 - 12292.0/T$ ; $r^2 = 0.9986$ ; $\sigma_a = 0.8$ ; $\sigma_b = 262.2$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (322.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = $102.2 \pm 2.2$			
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T) = 19.5 - 12260.1/T$ ; $r^2 = 0.9982$ ; $\sigma_a = 0.9$ ; $\sigma_b = 301.7$ ; $\Delta_{cr}^g H_m$ (322.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup> = $101.9 \pm 2.5$			
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{cr}^g H_m$ (Difenil disulfuro, 322.15 K) >/kJ·mol <sup>-1</sup> = $103.5 \pm 2.2$ (u)			
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{cr}^g H_m$ (Difenil disulfuro, 322.15 K) >/kJ·mol <sup>-1</sup> = $103.5 \pm 7.0$ (L, $k=3.18$ , nivel de confianza 0.95)			

**Tabla 64.** Valores experimentales de entalpías de sublimación e integrales necesarias para calcular la entalpía de sublimación a 298.15 K de acuerdo a la figura 46.

	$\frac{T_{sub}}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^g H_m (< T_{sub} >)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ <sup>a</sup>	$\frac{\int_{298.15K}^{T_{sub}} C_p(s) dT}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ <sup>b</sup>	$\frac{\int_{T_{sub}}^{298.15K} C_p(g) dT}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^g H_m (298.15K)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ <sup>c</sup>
Difenil disulfuro	322.15	$103.5 \pm 7.0$	$6.15 \pm 0.01$	-5.13	$104.5 \pm 7.0$

<sup>a</sup> Incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k=3.18$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución  $t$  student.

<sup>b</sup> Incertidumbre expandida con un factor de cobertura  $k=2.78$  y un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución  $t$  student.

<sup>c</sup> La incertidumbre fue calculada como la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de cada término del diagrama de la figura 46.

El valor de entalpía de sublimación de difenil disulfuro reportado mediante TGA isotérmica es consistente con el valor obtenido por termogravimetría bajo régimen dinámico ( $106.6 \pm 1.7$ )  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la diferencia entre ambos valores es de  $2.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La diferencia radica en la magnitud de las incertidumbres, ( $7.0$  y  $1.7$ )  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para TGA isotérmica y TGA dinámica respectivamente, lo cual se debe a un mejor ajuste lineal para los experimentos bajo régimen dinámico. Ante esta situación, para cálculos subsecuentes, se eligió aquel con la incertidumbre más baja.

### 5.5 Entalpía de formación de la fase gaseosa

Con calorimetría de combustión se derivó la energía de combustión y a partir de ella la entalpía de formación de la fase sólida. Este valor involucra la energía asociada en la formación de un mol de compuesto en dicha fase, es decir, la formación de los enlaces propios de la molécula y las interacciones intra e intermoleculares.

Mediante termogravimetría se calculó la entalpía de sublimación, es decir, la energía en forma de calor asociada para la transformar un mol de compuesto en fase sólida en un mol de compuesto en fase gaseosa en condiciones isotérmicas. Este valor representa la energía de las interacciones intermoleculares en un mol de red cristalina y que dan cohesión al cristal.

Finalmente, con los valores de entalpía de formación de la fase sólida y de entalpía de sublimación es posible calcular la entalpía de formación de la fase gaseosa mediante la ecuación 69:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{s}) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m \quad (69)$$

La entalpía de formación de la fase gaseosa representa la formación de un mol de compuesto en fase gaseosa a partir de sus elementos, todos ellos en estado estándar y en condiciones isotérmicas. Esta magnitud implica la formación de los enlaces y la formación de las interacciones intramoleculares inherentes a una de ellas.

Con base en lo anterior se hará una discusión de los valores de entalpía formación de la fase gaseosa para las familias estudiadas aquí, estos valores se muestran en la tabla 65.

**Tabla 65.** Resumen de los resultados finales de los disulfuros y sulfuros estudiados a 298.15 K.

Compuesto	$\Delta_f H_m^\circ(s)^a$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f^\circ H_m^g$ <sup>b</sup> kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_m^\circ(g)(exp)^c$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_m^\circ(g)(teórica)^d$ kJ·mol <sup>-1</sup>
Difenil disulfuro	137.0 ± 2.4	106.6 ± 1.7	243.6 ± 2.9	238.8 (4.8)
2,2'-diaminodifenil disulfuro	102.8 ± 2.6	123.2 ± 4.1	226.0 ± 4.9	227.1 (-1.1)
4,4'-diaminodifenil disulfuro	97.6 ± 2.6	142.9 ± 5.3	240.5 ± 5.9	242.6 (-2.1)
2,2'-dinitrodifenil disulfuro	67.6 ± 2.3	144.9 ± 1.4	212.5 ± 2.7	207.1 (5.4)
4,4'-dinitrodifenil disulfuro	48.2 ± 2.4	145.0 ± 4.6	193.3 ± 5.2	189.9 (3.4)
4,4'-dimetildifenil disulfuro	56.9 ± 2.8	115.8 ± 2.0	172.7 ± 3.4	165.4 (7.3)
Difenil sulfuro	145.9 ± 2.2	72.3 ± 2.7	218.2 ± 3.5	220.9 (-2.7)
4,4'-dihidroxdifenil sulfuro	-273.6 ± 1.9	139.9 ± 3.9	-133.7 ± 4.3	-128.0 (-5.7)
4,4'-diaminodifenil sulfuro	107.3 ± 1.9	125.7 ± 1.7	233.0 ± 2.5	229.0 (4.0)
4,4'-ditioldifenil sulfuro	146.9 ± 2.2	129.3 ± 3.5	276.2 ± 4.1	271.7 (4.5)
2-aminodifenil sulfuro	105.7 ± 1.9	112.6 ± 1.4	218.3 ± 2.4	213.1 (5.2)

<sup>a</sup> La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 0.9545

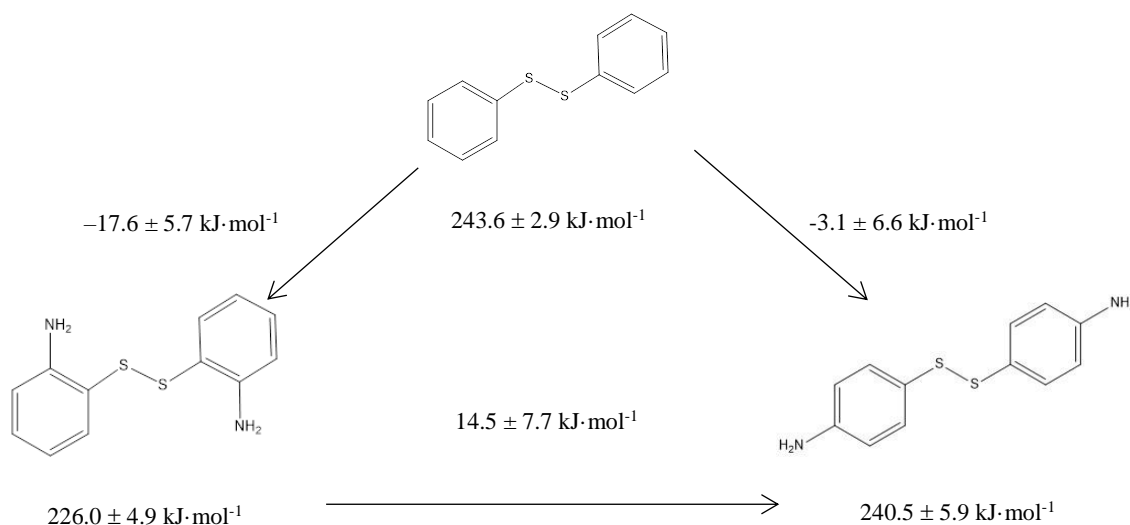
<sup>b</sup> La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 0.95

<sup>c</sup> La incertidumbre fue calculada con el método de la raíz de la suma de los cuadrados

<sup>d</sup> El número entre paréntesis corresponde a la diferencia entre el valor teórico y experimental en kJ·mol<sup>-1</sup>

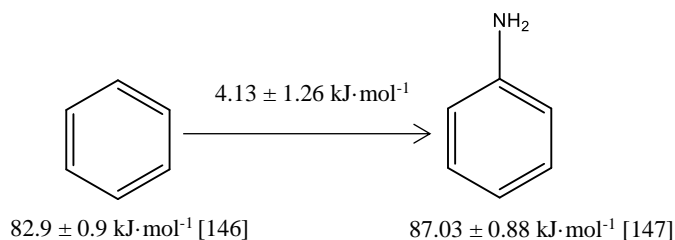
Para la familia de los difenil disulfuros se realiza el siguiente análisis:

Los valores de entalpía de formación de la fase gaseosa de los compuestos difenil disulfuro, 2,2'-diaminodifenil disulfuro y del 4,4'-diaminodifenil disulfuro se presentan esquemáticamente en la figura 47, en ésta se observa que la contribución entálpica de dos grupo amino en la posición dos de cada anillo bencénico del difenil disulfuro es exotérmica por  $(-17.6 \pm 5.7)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, mientras que en la posición cuatro, la contribución es de apenas  $(-3.1 \pm 6.6)$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Esta gran diferencia se puede atribuir a que en el 2,2'-diaminodifenil disulfuro están presentes dos interacciones por enlace de hidrógeno intramolecular entre un hidrógeno del grupo amino y un azufre del enlace disulfuro, es decir, N-H...S.



**Figura 47.** Contribución entálpica de un grupo amino en las posiciones dos y cuatro del difenil disulfuro, y entalpía de isomerización en los compuestos 2,2'-diaminodifenil disulfuro y 4,4'-diaminodifenil disulfuro.

En el caso del 4,4'-diaminodifenil disulfuro no existe esta interacción debido a la lejanía de los grupos amino y el átomo de azufre del enlace disulfuro. El valor de la inserción para un grupo amino en la posición cuatro se calculó como  $\frac{1}{2} (-3.1 \pm 6.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -1.55 \pm 6.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , este dato concuerda con el valor calculado para la inserción de un grupo amino en el benceno ( $4.13 \pm 1.26$ )  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  como se muestra en la figura 48.

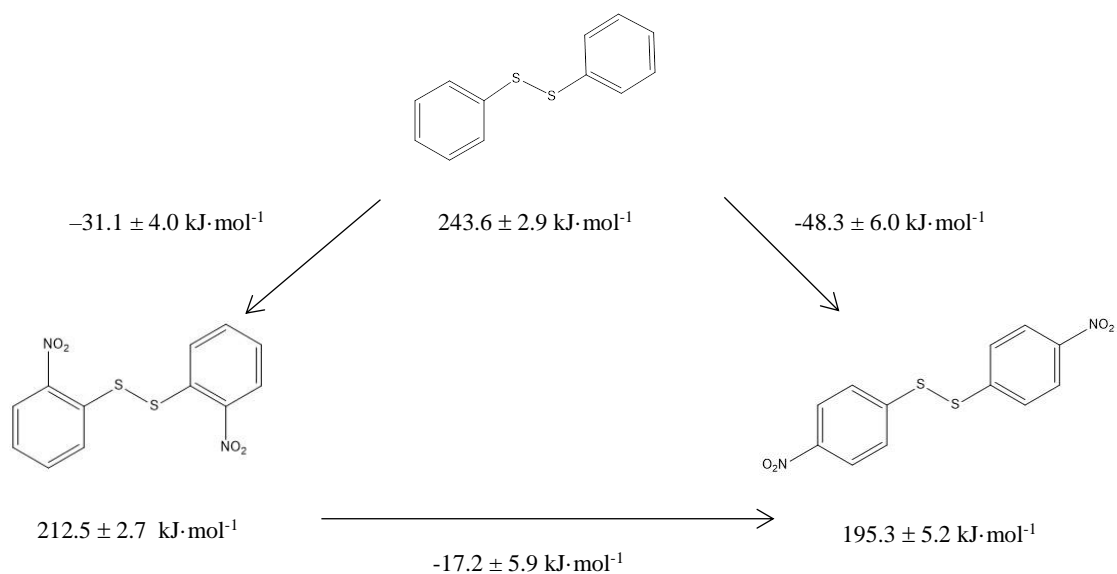


**Figura 48.** Cambio entálpico debido a la inserción del grupo amino en el benceno.

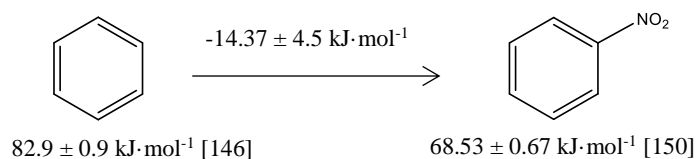
En la figura 47 también se muestra la entalpía asociada a la isomerización del grupo amino entre las posiciones dos y cuatro del difenil disulfuro, la cual corresponde a  $(14.5 \pm 7.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esta entalpía de isomerización puede interpretarse como la energía que es necesario suministrar a la reacción para llevar a cabo la ruptura de las dos interacciones  $\text{N-H}\cdots\text{S}$  presentes en el 2,2'-diaminodifenil disulfuro y sustituir estos grupos amino en la posición cuatro. Por lo tanto dividiendo entre dos la entalpía de isomerización se calcula el valor para la interacción de un puente de hidrógeno  $\text{N-H}\cdots\text{S}$ , la cual corresponde a  $(7.25 \pm 7.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este método para calcular la energía de un puente de hidrógeno mediante la comparación de las entalpías de formación de los isómeros orto y para fue propuesta recientemente por Estácio *et al.* [148]. La energía de esta interacción en esta molécula cae en la categoría de enlace de puente de hidrógeno débil de acuerdo con la clasificación de Kaplan [149]; según él, los puentes de hidrógeno débiles se localizan en el intervalo de  $(2.1 - 16.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Los puentes de hidrógeno clasificados como moderados se ubican en el intervalo de  $(16.7 - 62.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , como ejemplo se tiene la interacción del tipo  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  encontrada en el catecol cuyo valor se encuentra entre 15 a  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [148].

Para los compuestos 2,2'-dinitro y 4,4'-dinitrodifenil disulfuro se realizó un análisis similar. En la figura 49 se muestran los incrementos entálpicos por el cambio de un hidrógeno por un grupo nitro en las posiciones dos y cuatro del difenil disulfuro. En este caso se observa que el carácter exotérmico de la inserción de dicho grupo es más notorio para la posición cuatro ( $-48.3 \pm 6.0$ )  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que para la posición dos ( $-31.1 \pm 4.0$ )  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , es decir, por cada grupo nitro el cambio asociado es de  $(-15.55 \pm 4.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este incremento es similar al encontrado en la inserción del grupo nitro en el benceno (figura 50) el cual corresponde a  $(-14.37 \pm 1.12) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En la figura 49 también se muestra la entalpía de isomerización entre las posiciones dos y cuatro, la cual tiene asociada un valor de  $(-17.2 \pm 5.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este valor corresponde al cambio de los dos grupos nitro de las posiciones dos a la cuatro. En términos de estabilidad relativa bajo entropía y presión constantes, se observa que los dos grupos tienen un efecto estabilizante (ya que sus entalpías de formación son

más bajas que la del difenil disulfuro), sin embargo, los grupos nitro en la posición cuatro lo son más. Esto se puede deber probablemente a que en la posición cuatro no hay impedimento estérico.

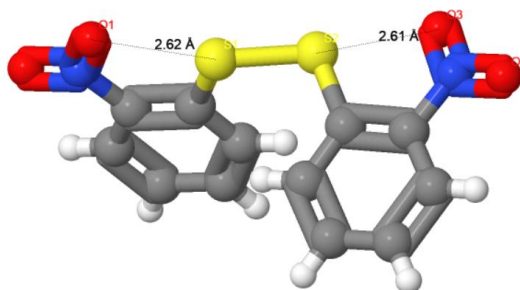


**Figure 49.** Contribución entálpica de un grupo nitro a las posiciones dos y cuatro del difenil disulfuro, y entalpía de isomerización en los compuestos 2,2'-dinitrodifenil disulfuro y 4,4'-dinitrodifenil disulfuro.



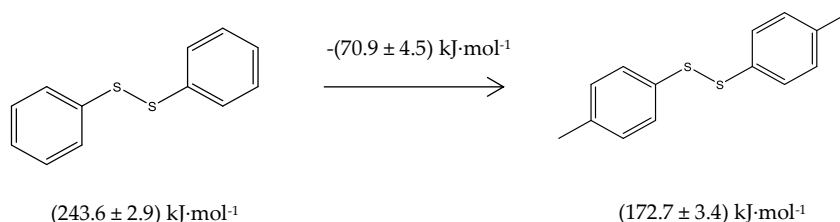
**Figura 50.** Cambio entálpico debido a la inserción del grupo amino en el benceno.

De acuerdo con los datos cristalograficos del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro se puede apreciar que la distribución espacial en fase cristalina es la mostrada en la figura 51. En ésta se sugiere una posible interacción entre uno de los oxígenos del grupo nitro con un azufre del enlace disulfuro. Si se hace la suposición que esta geometría no es tan distinta en la fase gaseosa se tendría un enlace hipervalente de cuatro centros y seis electrones ( $\text{O}\cdots\text{S}-\text{S}\cdots\text{O}$ ). Interacciones análogas a ésta se han encontrado para otros sistemas, por ejemplo, en el bis[(8-feniltiol)naftil]disulfuro [151] se han reportado alineamientos de cuatro átomos de azufre ( $\text{S}\cdots\text{S}-\text{S}\cdots\text{S}$ ) y en el bis[(2-(1-H-bencimidazol-2-il)fenil)disulfuro] [152] se reportaron interacciones del tipo ( $\text{N}\cdots\text{S}-\text{S}\cdots\text{N}$ ), las cuales según los autores sugieren una interacción atractiva en estos sistemas. A fin de confirmar esta hipótesis es necesario realizar cálculos computacionales, sin embargo, no se realizan aquí.

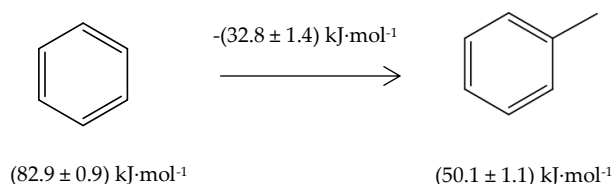


**Figura 51.** Detalle de la estructura cristalina del 2,2'-dinitrodifenil disulfuro, donde se muestran las distancias entre los oxígenos del grupo nitro y un azufre del enlace disulfuro [79].

Si se analizan las diferencias en la entalpía de formación de la fase gaseosa del difenil disulfuro y del 4,4'-dimetildifenil disulfuro se observa que el cambio entálpico asociado a la sustitución de dos hidrógenos por dos grupos metilo en la posición cuatro conlleva una diferencia  $(-70.9 \pm 4.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , como se muestra en la figura 52. Es decir, cada grupo metilo conllevaría una disminución de entalpía de  $(-35.45 \pm 4.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , este valor concuerda con el cambio energético asociado a la sustitución de un hidrógeno por un metilo en el benceno, el cual corresponde a  $(-32.8 \pm 1.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (figura 53).



**Figura 52.** Cambio entálpico debido a la inserción de dos grupos metilo en el difenil disulfuro.



**Figura 53.** Cambio entálpico debido a la inserción de un grupo metilo en el benceno.

Con los valores de entalpía de formación de la fase gaseosa del difenil disulfuro y el difenil sulfuro es posible plantear la reacción de la figura 54, en la cual, el difenil disulfuro sufre la ruptura del enlace S-S para formar la molécula de difenil sulfuro y un átomo de azufre gaseoso.

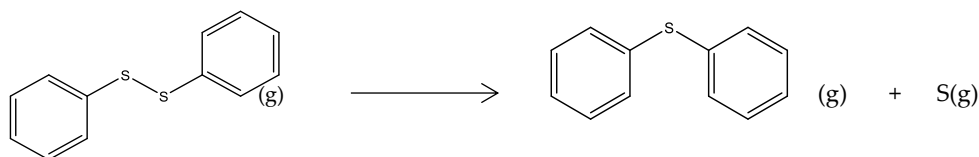


Figura 54. Reacción hipotética de la ruptura del enlace S-S en el difenil disulfuro.

La entalpía de la reacción planteada en la figura 54 se calculó de acuerdo a la ley de Hess como:

$$\Delta_r H^\circ(298.5 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(\text{difenil sulfuro, g, } 298.15 \text{ K}) + \Delta_f H(\text{azufre, g, } 298.15 \text{ K}) - \Delta_f H(\text{difenil disulfuro, g, } 298.15 \text{ K}) \quad (70)$$

Donde la entalpía de formación de azufre gaseoso fue tomado de las tablas CODATA [121] y corresponde a  $(276.98 \pm 0.25) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . El resultado de la ecuación 70 es  $(251.58 \pm 6.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , este valor corresponde a la energía de disociación del enlace S-S, donde cada átomo de azufre está unido a un carbono aromático de benceno. El valor obtenido aquí concuerda bien con el valor de la energía de este enlace reportada por Steudel [153] como  $265 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y con la energía de disociación del enlace S-S estimada por Benson [154] como  $(230 \pm 6.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Para la familia de los difenil sulfuro se realiza el siguiente análisis:

En la figura 55 se muestra el cambio energético asociado con la inserción de dos grupos hidroxilo en el difenil sulfuro, el cual es  $(-351.9 \pm 5.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , lo que implica que por cada grupo que se inserta en el anillo aromático en la posición cuatro, la entalpía de formación disminuye en  $(-175.95 \pm 5.5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este valor concuerda con el encontrado para la inserción del mismo grupo en el benceno (figura 56), el cual corresponde a  $(-179.26 \pm 1.06) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

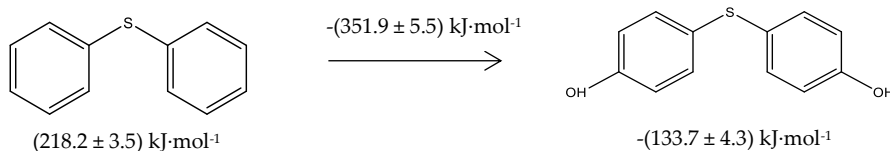


Figura 55. Cambio entálpico debido a la inserción de dos grupos hidroxilo en el difenil sulfuro.

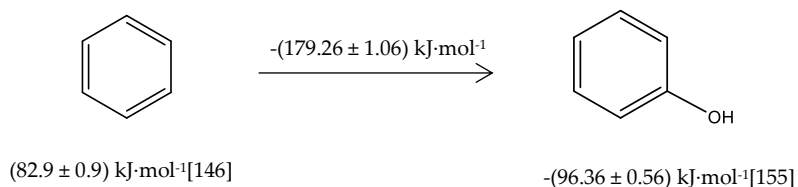
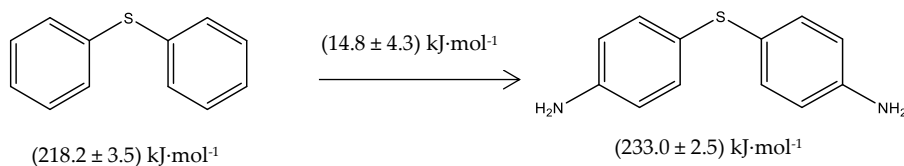


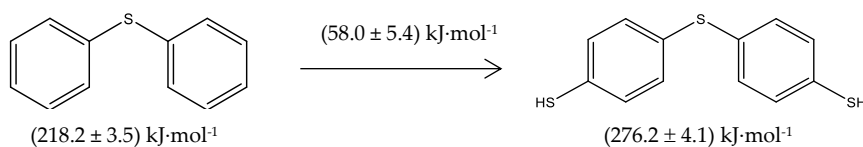
Figura 56. Cambio entálpico debido a la inserción de un grupo hidroxilo en el benceno.

Un tratamiento similar se realizó para la inserción del grupo amino en la posición cuatro del difenil disulfuro, como se muestra en la figura 57, El cambio energético por un grupo amino es  $(7.4 \pm 4.3)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, este valor es comparable con la inserción de un grupo amino en el benceno para formar la anilina (figura 48), con un valor de  $(4.13 \pm 1.26)$  kJ·mol<sup>-1</sup>.

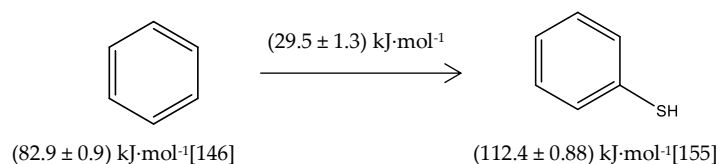


**Figura 57.** Cambio entálpico debido a la inserción de dos grupos amino en el difenil sulfuro.

Para el caso de la inserción de dos grupo tiol en la estructura del difenil sulfuro, se encuentra un valor de  $(58.0 \pm 5.4)$  kJ·mol<sup>-1</sup> (figura 58). El cambio energético ocasionado por la introducción de un grupo tiol es de  $(29.0 \pm 5.4)$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Esto concuerda muy bien con la inserción de un grupo tiol al anillo bencénico (figura 59) el cual corresponde a  $(29.5 \pm 1.3)$  kJ·mol<sup>-1</sup>.



**Figura 58.** Cambio entálpico debido a la inserción de dos tiol en el difenil sulfuro.



**Figura 59.** Cambio entálpico debido a la inserción de un grupo tiol en el benceno.

En los tres casos se observa una buena concordancia cuando se inserta un grupo hidroxilo, amino o tiol al difenil disulfuro y al insertar el mismo grupo al benceno, esto podría suponer que el ambiente químico en ambos casos es semejante. Se puede considerar entonces a estas cantidades como aditivas.

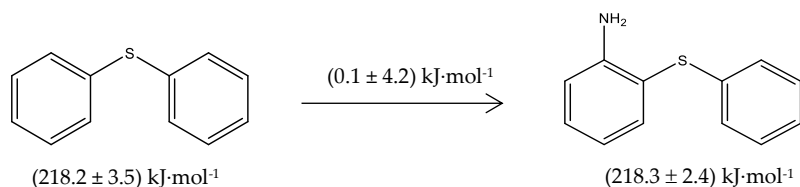
En la tabla 66 se compara la contribución energética de cada grupo obtenida en este trabajo con aquella calculada a partir de la inserción en el benceno y con aquella reportada por Domalski y Hearing [156]. En esta tabla se puede observar que los datos reportados por Domalski y Hearing son notablemente diferentes de los encontrados en este trabajo y de los calculados a partir de la inserción en el benceno.

**Tabla 66.** Contribución de los grupos hidroxilo, amino y tiol a la entalpía de formación de la fase gaseosa a  $T=298.15$  K.

Grupo	Domalski <i>et al.</i> [156] / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Considerando inserción en el benceno / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Considerando inserción en el difenil sulfuro/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_B\text{-OH}$	-160.30	$-179.26 \pm 1.06$	$-175.95 \pm 4.7$
$\text{C}_B\text{-NH}_2$	19.25	$4.13 \pm 1.26$	$7.4 \pm 3.8$
$\text{C}_B\text{-SH}$	48.10	$29.5 \pm 1.3$	$29.0 \pm 4.7$

$\text{C}_B$ : Carbono de benceno

Finalmente, si se considera la inserción de un grupo amino en la posición dos del difenil sulfuro, se observa que el cambio energético asociado es de  $(0.1 \pm 4.2)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (figura 58). El cambio energético asociado considerando solo la aditividad del grupo amino debería ser aproximadamente de  $(4.13 \pm 1.26)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de acuerdo a la figura 48. Sin embargo, en el 2-aminodifenil sulfuro el ambiente químico es aparentemente distinto a aquel mostrado en la figura 48, ya que ahora se tiene un átomo de azufre en posición orto, con el cual probablemente exista una interacción por puente de hidrógeno ( $\text{N-H}\cdots\text{S}$ ).

**Figura 60.** Cambio entálpico debido a la inserción de un grupo amino en la posición del difenil sulfuro.

Los datos experimentales mostrados en la tabla 65 fueron comparados con valores obtenidos por cálculos mecanocuánticos, los cuales fueron obtenidos por el procedimiento Gaussian-4 y por el método de atomización. Estos cálculos fueron realizados por el Dr. Julio Manuel Hernández Pérez y el Dr. Jacinto Sandoval Lira en el Laboratorio de Físicoquímica Teórica de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Los datos experimentales y computacionales concuerdan perfectamente, la diferencia más notable es aquella mostrada para el 4,4'-dimetildifenil disulfuro ( $7.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), mientras que para el 2,2'-diaminodifenil disulfuro esta diferencia fue de solo ( $-1.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

## 6. CONCLUSIONES

1. La presencia de sustituyentes nitro en las posiciones dos o cuatro del difenil disulfuro incrementa la temperatura de fusión en promedio 106.6 K respecto la presencia de sustituyentes amino en las mismas posiciones. Es razonable atribuir este comportamiento a las interacciones intermoleculares del tipo  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos.

La sustitución de grupos nitro o amino en las posiciones dos del difenil disulfuro favorecen las interacciones intermoleculares, ya que incrementan la temperatura de fusión (en promedio) 14.9 K respecto a la sustitución de los mismo grupos en las posiciones cuatro. Es manifiesto que en las posiciones dos se favorece una interacción de puente de hidrógeno, del tipo N-O $\cdots$ H en los compuestos nitro y N-H $\cdots$ S en los compuestos amino.

De lo anterior es razonable concluir que las interacciones intermoleculares del tipo  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos y de puente de hidrógeno determinan el valor de la temperatura de fusión de los difenil disulfuros amino y nitro sustituidos.

2. Sobre la familia de compuestos difenil sulfuro, se concluye que los datos de temperatura y entalpía de fusión están determinados principalmente por los puentes de hidrógeno intermoleculares que están presentes en la red cristalina. En el 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro está presente el puente de hidrógeno O-H $\cdots$ O, en el 4,4'-ditioldifenil sulfuro se forma el enlace S-H $\cdots$ S, y en el 4,4'-diaminodifenil sulfuro, de acuerdo a datos cristalográficos, no hay formación de puente de hidrógeno.
3. El ácido benzoico es buen material auxiliar para la reacción de combustión de compuestos del tipo difenil disulfuro ya que es un material que probablemente incrementa la concentración de radicales OH $\cdot$  y O $\cdot$ , los cuales son promotores de esta reacción.
4. Se obtuvo un nuevo valor la energía de combustión del difenil disulfuro ( $34.2522 \pm 0.0031$ ) kJ $\cdot$ g $^{-1}$ , que difiere de aquel reportado por Mackle et al. [9] ( $37.0070 \pm 0.0090$ ) kJ $\cdot$ g $^{-1}$ .
5. Se implementó la termogravimetría bajo régimen dinámico para reproducir valores de entalpía de sublimación del antraceno, el ácido benzoico y el ferroceno. Y valores de entalpía de vaporización del pireno y el fenantreno, los cuales han sido reportados usando otras técnicas, obteniéndose una buena concordancia con aquellos. Se lograron incertidumbres expandidas en promedio de 4.5 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ .  
Se implementó la termogravimetría isotérmica mediante la cual se lograron reproducir valores de entalpía de sublimación del antraceno, el pireno y el ácido benzoico, se obtuvo buena concordancia con valores ya reportados mediante otras técnicas. Se lograron incertidumbres expandidas en promedio de 2.4 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ .

Por lo anterior se concluye que la termogravimetría es una buena técnica indirecta para la medición de entalpías de sublimación o vaporización.

7. En el 2,2'-diaminodifenil disulfuro aparentemente se encuentra presente un puente de hidrógeno intramolecular N-H...S tiene asociado un valor de  $(7.25 \pm 7.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En el 4,4'-diaminodifenil disulfuro no se encuentra presente esta interacción intramolecular.
8. Los grupos nitro en las posiciones dos y cuatro estabilizan a la molécula (a presión y entropía constante), sin embargo, en la posición cuatro el efecto es más notable debido a que en esta posición no existe impedimento estérico entre el enlace disulfuro y el grupo nitro.
9. La energía asociada a la inserción de los grupos amino, nitro y metilo en las posiciones cuatro del difenil disulfuro es similar a aquella debida a la inserción de los mismos grupos en el anillo de benceno.
10. A partir de los valores de entalpía de formación de la fase gaseosa del difenil disulfuro, del difenil sulfuro y del azufre, se calculó el valor de la energía de disociación del enlace S-S, el cual corresponde a  $(251.58 \pm 6.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , este valor concuerda con otros valores reportados para este enlace.
11. El cambio energético debido a la inserción de los grupos hidroxilo, amino y tiol en las posiciones cuatro del difenil sulfuro guardan buena relación con los cambios calculados para la inserción de los mismo grupos en el benceno. Sin embargo, son notablemente diferentes a los calculados por contribución de grupos, debido al error asociado a los métodos de estimación.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. K Khoo, R. S. Norton, Role of Disulfide Bonds in Peptide and Protein Conformation, in *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry: Analysis and Function of Amino Acids and Peptides*, Hughes A. B. Ed.; (ed A. B. Hughes), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, Volume 5, 2011.
- [2] V. V. Rajan, W. K. Dierkes, R. Joseph, J. W. M. Noordermeer, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 811-834.
- [3] D. S. Le Beau, *Chem. Technol.* 40 (1967) 217-37.
- [4] T. M. Lotfy, Y. A. Fareed, *J. Elast. Plast.* 46 (2014) 19-32.
- [5] P. D. Clark, C. O. Oriakhi, *Energy & Fuels*. 6 (1992) 474-477.
- [6] W. Pawelec, A. Haloppa, T. Tirri, M. Aubert, H. Hoppe, R. Pfaendner, C. E. Wilen, *Polym. Degrad. Stab.* 110 (2014) 447-456.
- [7] A. Rekondo, R. Martin, L. A. Ruiz, G. Cabañero, H. J. Grande, I. Odriozola, *Mater. Horiz.* 1 (2014) 237-240.
- [8] H. Shinkai, K. Maeda, T. Yamasaki, H. Okamoto, I. Uchida, *J. Med Chem.* 43 (2000) 3566-3572.
- [9] H. Mackle, R. G. Mayrick, *Trans. Faraday.* 58 (1962) 238-243.
- [10] R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. P. Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres, *Termochim. Acta* 331 (1999) 93-204.
- [11] J. G. Kirkwood, I. Oppenheim: *Chemical Thermodyn.* McGraw-Hill, (1961) 176-177.
- [12] I. N. Levine, *Fisicoquímica Vol 1. 5ta. Edición Ed. McGraw Hill, España* (2002) Cap. 12.
- [13] C. Plato, S.R. Glasgow, *J. Anal. Chem.* 41 (1969) 330-336.
- [14] M.E. Brown, *J. Chem. Educ.* 56 (1979) 310-313.
- [15] J. L. McNaughton, C. T. Mortimer, *Calorimetría Diferencial de Barrido*, Perkin Elmer Corporation, EUA (1975) 33.
- [16] ASTM E 928 (2008) Standard test method for purity by differential, scanning
- [17] G. W. H. Hohne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, Germany (2003).
- [18] K. L. Ramakumar, M. K. Saxena S. B. Deb, *J. Therm. Anal. Cal.* 66 (2001) 387-397.
- [19] P. Ferloni, G. Della Gatta, *Termochim. Acta* 266 (1995) 203-212.
- [20] M.E. Minas da Piedade. En *NATO Science Series: Energetics of Stable Molecules and Reactivity Intermediates*. Ed, M.E. Minas da Piedade. Kluwer Academic Publishers (Dordrecht-Boston-London) 1999. Cap. 2.
- [21] M. L. Mc Glashan, *Chem. Thermodyn. 1, Especialist Periodical Reports The Chemical Society* (1977).
- [22] F. Stohmann, A. Kleber, *J. Prakt. Chem.* 43 (1981) 1-12.
- [23] A. G. Emery, F. G. Benedict, *Am. J. Physiol.* 28 (1911) 301-309.
- [24] L. Lorenz, H. Sternitzke, *Z. Elektrochem* 40 (1934) 501-506.
- [25] M. M. Popoff, P. K. Schirokich, *Z. Physik. Chem.* A167 (1933) 183.
- [26] S. Waddington, S. Sunner, W. N. Hubbard, In *Experimental Thermochemistry*; F. D. Rossini, Ed.; New York,; Vol. 1. 1956.
- [27] E. W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand* 10 (1933) 525-558.
- [28] W.N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 152-162.
- [29] J. H. Mathews, P. R. Fehland, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 3212-3217.
- [30] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 2413-2418.
- [31] S. Sunner, C. Svensson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1979) 2359-2365.
- [32] R. Jochems, H. Dekker, C. Mosselman, G. Somsen, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 395-398.

- [33] E. Calvet, H. Prat, *Microcalorimetrie. Applications Physico Chimiques et Biologiques*, Mason, Paris, 1956.
- [34] R. Sabbah, C. Minadakis, *Thermochim. Acta* 43 (1981) 269-277.
- [35] K. Kusano, *Thermochim. Acta* 88 (1985) 109-120.
- [36] S. Murata, M. Sakiyama, S. Seki, *Thermochim. Acta* 88 (1985) 121-126.
- [37] P. Bäckman, M. Bastos, D. Hallén, P. Lönnbro, I. Wadsö, *J. Biochem. Biophys. Methods* 28 (1994) 85-100.
- [38] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 28 (1909) 75-130.
- [39] D. Ferro, V. Piacente, R. Gigli, G. D'Ascenzo, *J. Chem. Thermodyn.* 8 (1976) 1137-1143.
- [40] C. G. De Kruif, C. H. D. Van Ginkel, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 725-730.
- [41] J. L. Hales, R. C. Cogman, W. J. Frith, *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981) 591-601.
- [42] S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 953-960.
- [43] F. B. Belaribi, A. Ait-kaci, J. Jose, *J. Therm. Anal.* 46 (1996) 245-261.
- [44] M. Casserino, D. R. Blevins, R. N. Sanders, *Thermochim. Acta* 284 (1996) 145-152.
- [45] A. Ximello, H. Flores, A. Rojas, E. A. Camarillo, M. P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 79 (2014) 33-40.
- [46] F. Ramos, H. Flores, A. Rojas, J. M. Hernández-Pérez, E. A. Camarillo, M. P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 97 (2016) 297-306.
- [47] D. M. Price, M. Hawkins, *Thermochim. Acta* 315 (1998) 19-24.
- [48] D. M. Price, *Thermochim. Acta* 367-368 (2001) 253-262.
- [49] K. Chatterjee, A. Hazra, D. Dollimore, K. S. Alexander, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 54 (2002) 171-180.
- [50] M. Martínez-Herrera, M. Campos, L. A. Torres, A. Rojas, *Thermochim. Acta* 622 (2015) 72-81.
- [51] T. Sánchez-Bulás, O. Cruz-Vásquez, J. Hernández-Obregón, A. Rojas, *Thermochim. Acta* 650 (2016) 123-133.
- [52] H. Félix-Rivera, M. L. Ramírez-Cedeno, R. A. Sánchez-Cuprill, S. P. Hernández-Rivera, *Thermochim. Acta* 514 (2011) 37-43.
- [53] M. T. Vieyra-Eusebio, A. Rojas, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 5008-5018.
- [54] S. P. Verevkin, R. V. Ralys, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, C. Schick, *Thermochim. Acta* 538 (2012) 55-62.
- [55] I. Langmuir, *Phys. Rev.* 2, 5(1913) 329-342.
- [56] W. Gueckel, F.R. Rittig, G. Synnatschke, *Pestic. Sci.* 5 (1974) 393-400.
- [57] D. Dollimore, *Thermochim. Acta* 340 (1999) 19-29.
- [58] J.P. Elder, *J. Therm. Anal.* 49 (1997) 897-905.
- [59] K. Chatterjee, D. Dollimore, K.S. Alexander, *Int. J. Pharm.* 213 (2001) 31-44.
- [60] K. Chatterjee, D. Dollimore, K.S. Alexander, *J. Therm. Anal.* 63 (2001) 629-639.
- [61] P. Phang, D. Dollimore, *Proc. NATAS Ann. Conf. Therm. Anal. Appl.* 27 (1999) 598-601.
- [62] P. Phang, D. Dollimore, S. Evans, *Proc. NATAS Ann. Conf. Therm. Anal. Appl.* 28 (2000) 54-59.
- [63] L. Burnham, D. Dollimore, K.S. Alexander, *Proc. NATAS Ann. Conf. Therm. Anal. Appl.* 27 (1999) 602-606.
- [64] S.F. Wright, K.S. Alexander, D. Dollimore, *Thermochim. Acta* 367 (2001) 29-35.
- [65] K. Chatterjee, D. Dollimore, K.S. Alexander, *Instrum. Sci. Technol.* 29 (2001) 133-144.
- [66] D.M. Price, *Thermochim. Acta* 367-368 (2001) 253-262.
- [67] N. Pieterse, W.W. Focke, *Thermochim. Acta* 406 (2003) 191-198.
- [68] J. S. Ricci, I. Bernal, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 15 (1969) 4078-4082.
- [69] H. K. Alber, *J. Frank. Inst.* (1939) 177-181
- [70] 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, *Pure Appl. Chem.* 88 (2016) 265-291.
- [71] Nguyen, H. Thanh, *Environment. Sci. Tech.* 40, 9 (2006) 2958-2964.
- [72] A. Abdul, *Environment. Sci. Tech.* 39, 19 (2005) 7585-7591.

- [73] A. McL.Mathieson, J. M. Robertson, and V. C. Sinclair, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 45-50.
- [74] J. E. Hastedt, *Pharm. Res.* 23, 10 (2006) 2427-2440.
- [75] B. A. Nadykto, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 9 (2010) 1-8.
- [76] J. D. Lee, M. W. R. Bryant, *Acta Cryst.* B25 (1969) 2094-2101.
- [77] A. H. Gomes de Mesquita, *Acta Cryst.* 23 (1967) 671-672.
- [78] J. J. Vittal, K. S. Anjali, *Cryst. Eng.* 1 (1998) 147-152.
- [79] M. Song, C. Fan, *Acta Cryst.* E65.(2009) 2835-2839.
- [80] S. J. Ricci, I. J. Bernal, *Am. Chem. Soc.* 91, 15 (1969) 4078-4082.
- [81] I. M. Dawson, A. McL. Mathieson, J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* (1948) 322-328.
- [82] A. I. Vogel, D. M. Cowan, *J. Chem. Soc.* (1943) 16-24.
- [83] G. Ferguson, C. Glideweel, *Acta Cryst.* C52 (1996) 3057-3062
- [84] B. K. Vijayalakshmi, R. Srinivasan, *J. Cryst. Mol. Struct.* 3 (1973) 147-155.
- [85] J. Garbarczyk, *Makromol. Chem.* 187 (1986) 2489-2495.
- [86] Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02, consultado en línea el 18 de enero de 2017, del sitio web: <https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>
- [87] Informe de calibración KM0013-07 KGML Metrología, Puebla, Pue. 2007.
- [88] National Institute of Standards & Technology, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid Calorimetric Standard (2007) 1-4.
- [89] G. Perdomo, H. Flores, F. Ramos, R. Notario, V L. S. Freitas, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, E. A. Camarillo, J. Z. Dávalos, *J. Chem. Thermodyn.* 122(2018) 65-72.
- [90] Mettler Toledo, El ABC de la pesada, Good Weighing Practice. Consultado el 30 de agosto de 2014, del sitio web: <http://www.mt.com/GWP>
- [91] D. Skoog, D. M. West, J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica* 8 edición, México, 2005, Editorial Thomson, capítulo 20.
- [92] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. S. M. Halow, K.L. Bailey, R. L. Churney, Nutall, R. J. *Phys. Chem. Ref. Data* 11, 2 (1982).
- [93] I. Wadsö, *Sci. Tools* 13 (1966), 33-39.
- [94] M.V. Roux, M. Temprado, J.S. Chickos, Y. Nagano, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 37 (2008) 1855-1996.
- [95] B. N. Taylor, C. E. Kuyatt, *Guidelines for evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*, NIST Technical Note 1297 1994 Edition.
- [96] K. Ueberreiter, H. J. Orthmann, *Z. Naturforsch.* 5 (1950) 101-108.
- [97] P. Goursot, H.L. Girdhar, E.F. Westrum, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 2538-2541.
- [98] A. Rojas, E. Orozco, *Thermochim. Acta* 405 (2003) 93-107.
- [99] F. Casellato, C. Vecchi, A. Girelli, B. Casu, *Thermochim. Acta* 6 (1973) 361-368.
- [100] Z. Lisicki, M.E. Jamróz, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 1335-1353.
- [101] A. Rojas, M.T. Vieyra-Eusebio, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 1738-1747.
- [102] M.T. Vieyra-Eusebio, A. Rojas, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 5008-5018.
- [103] M. Fulem, K. Ru zicka, C. Cervinka, M.A.A. Rocha, L.M.N.B.F. Santos, R.F. Berg, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 530-540.
- [104] L.A. Torres, R. Gudino, R. Sabbah, J. A. A. Guardado, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 1261-1266.
- [105] J. P. Murray, K.J. Cavell, J.O. Hill, *Thermochim. Acta*, 36 (1980) 97-101.
- [106] W. K. Wong, E.F. Westrum Jr., *J. Chem. Thermodyn.* 3 (1971) 105-124.
- [107] A. Krajewska, K. Pigon, *Thermochim. Acta* 41 (1980) 187-197.
- [108] R. Mahmoud, E. Rogalska, R. Solimando, M. Rogalski, *Thermochim. Acta*, 325 (1999) 119-124.
- [109] H.L. Finke, J.F. Messerly, S.H. Lee, A.G. Osborn, D.R. Douslin, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 937-956.
- [110] Z. Lisicki, M.E. Jamroz, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 1335-1353.

- [111] S. Roy, A.T. Riga, K.S. Alexander, *Thermochim. Acta* 392-392 (2002) 399-404.
- [112] B.L. Sharma, R. Kant, R. Sharma, S. Tandon, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 216-224.
- [113] R. J. L. Andon, J. E. Connett, *Thermochim. Acta* 42 (1980) 241-247.
- [114] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/> consultado en 18 de enero de 2017.
- [115] M. Radomska, R. Radomski, *Thermochim. Acta* 40 (1980) 405-414.
- [116] M. Frenkel, *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*, vols. I and II, College Station, TX, 1994.
- [117] N. K. Smith, R. C. Jr. Stewart, A. G. Osborn, D. W. Scott, *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 919-926.
- [118] R. F. Shakirov, M. V. Lyubarskii, SPSTL Deposited Publication 3 KhP-D80, 19 (1980).
- [119] K. Arvidsson, B. Falk, S. Sunner, *Chem. Scr.* 10 (1976) 193-200.
- [120] A. Rojas-Aguilar, E. Orozco-Guareño, *J. Chem. Thermodyn.* 32 (2000) 767-775.
- [121] CODATA, Recommended Key Values for Thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 903-906.
- [122] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, *The NBS Tables of chemical Thermodynamic Properties J. Phys. Chem. Ref. Data* 11, Suppl.2 (1982).
- [123] P.R. Bevington, D.K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, third ed., McGraw-Hill Higher Education, New York, 2003.
- [124] J.S. Chickos, D.G. Hesse, J.F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 271-278.
- [125] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778-787.
- [126] J. Chickos, D. Hesse, S. Hosseini, G. Nichols, P. Webb, *Thermochim. Acta* 313 (1998) 101-110.
- [127] L.M.N.B.F. Santos, B. Schroder, O. Fernandes, M.A.V. Ribeiro da Silva, *Thermochim. Acta* 415 (2004) 15-20.
- [128] J. D. Kelley F.O. Rice, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3794-3796.
- [129] L.M.N.B.F. Santos, L.M.S.S. Lima, C.F.R.A.C. Lima, F.D. Magalhaes, M.C. Torres, B. Schroder, M.A.V.R. da Silva, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 834-843.
- [130] P.C. Hansen, C.A. Eckert, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 1-3.
- [131] M. A. V. Ribeiro Da Silva, M. J. S. Monte, *Thermochim. Acta* 171 (1990) 169-183.
- [132] M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, M. Fulem, J.M.S. Fonseca, C. A. D. Sousa, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 757-766.
- [133] L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 387-394.
- [134] M. Davies, B. Kybett, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 1608-1617.
- [135] M. Colomina, P. Jiménez, C. Turrión, *J. Chem. Thermodyn.* 14 (1982) 779-784.
- [136] R. S. Bradley, T. G. Cleasby, *J. Chem. Soc.* (1953) 1690-1692.
- [137] K. Sasse, J. N'Guimbi, J. Jose, J. C. Merlin, *Thermochim. Acta* 146 (1989) 53-61.
- [138] K. Sasse, J. Jose, J. C. Merlin, *Fluid Phase Equilib.* 42 (1988) 287-304.
- [139] W. Hanshaw, M. Nutt, J. S. Chickos, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 1903-1913.
- [140] K. Nass, D. Lenoir, A. Kettrup, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1735-1736.
- [141] K. Ruzicka, I. Mokbel, V. Majer, V. Ruzicka, J. Jose, M. Zabransky, *Fluid Phase Equilib.* 148 (1998) 107-137.
- [142] A. G. Osborn, D. R. Douslin, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 229-231.
- [143] J. L. Goldfarb, E. M. Suuberg, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 670-676.
- [144] L. Malaspina, G. Bardi, R. Gigli, *J. Chem. Thermodyn.* 6 (1974) 1053-1064.
- [145] I. Inokuchi, S. Shiba, T. Handa, H. Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 25 (1952) 299.
- [146] M. V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos, Y. Nagano, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 37, 4 (2008) 1855-1996.
- [147] W. E. Hatton, D. L. Hildenbrand, G. C. Sinke, D. R. Stull, *J. chem. Eng. Data*, 7 (1962) 229-231.

- [148] S. G. Estácio, P.- Cabral do Couto, B. J. C. Cabral, M. E. Minas da Piedade, D. A. M. Simoes, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 10834-10843.
- [149] I. G. Kaplan, *Theory of molecular interactions*, Elsevier Science Ltd, 1986.
- [150] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, New York, 1986, 1-792.
- [151] W. Nakanishi, S. Hayashi, T. Arai, *Chem. Commun.* 21,20 (2002) 2416-2417.
- [152] A. Esparza-Ruiz, A. Peña-Hueso, J. Hernández-Díaz, A. Flores-Parra, R. Contreras, *Crystal Growth & Design* 7, 10 (2007) 2031-2040.
- [153] R. Steudel, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 14, 10 (1975) 655-720.
- [154] S. W. Benson, *Chem. Rev.* 78, 1 (1978) 23-35.
- [155] J. D. Cox, *Pure Appl. Chem.* 2 (1961) 125-128.
- [156] E. S. Domalski E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22, 4 (1993) 805-1159.

## Anexo 1: «Correcciones de Washburn»

En el siguiente tratamiento se presentan todas las correcciones que deben ser aplicadas a los datos experimentales de combustión, tanto correcciones calorimétricas, termoquímicas y las de Washburn. Se considera un tratamiento completo y riguroso de todas las variables y factores involucrados, donde la única limitante es la precisión alcanzable experimentalmente. Los cálculos presentados a continuación corresponden a un experimento del difenil disulfuro con  $T_i=298.15$  K.

El tratamiento consta de 100 pasos:

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

### Estados inicial y final

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

	$C_a'$	$H_b'$	$O_c'$	$S_d'$	$N_e'$
(1*) Fórmula del compuesto	12	10	0	2	0
(2*) $m' =$ masa del compuesto			0.441052		g
(3*) $M' =$ masa molar del compuesto			218.34195		$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
4 $n' = m'/M'$			0.00202		mol
(5*) $\delta' =$ densidad del compuesto			1.35000		$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
6 $v' = m'/1000 \delta'$			0.00033		L
	$C_a''$	$H_b''$	$O_c''$	$S_d''$	$N_e''$
(7*) Fórmula del material auxiliar <b>polietileno</b> $\text{CH}_{2.073}$	1	2.073	0	0	0
(8*) $m'' =$ masa del material auxiliar polietileno			0.000000		g
(9*) $M'' =$ masa molar del material auxiliar polietileno			14.10013		$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
10 $n'' = m''/M''$			0.00000		mol

(11*)	$\delta'' =$ densidad del material auxiliar					0.91800 g·cm <sup>-3</sup>
12	$v'' = m''/1000 \delta''$					0.00000 L
		$C_a'''$	$H_b'''$	$O_c'''$	$S_d'''$	$N_e'''$
	Fórmula del material auxiliar <b>aceite de parafina</b> CH <sub>2</sub>	1	2	0	0	0
	$m''' =$ masa del material auxiliar parafina					0.00000 g
	$M''' =$ masa molar del material auxiliar parafina					14.02655 g·mol <sup>-1</sup>
	$n''' = m'''/M'''$					0.00000 mol
	$\delta''' =$ densidad del material auxiliar					0.85700 g·cm <sup>-3</sup>
	$v''' = m'''/1000 \delta'''$					0.00000 L
		$C_a''''$	$H_b''''$	$O_c''''$	$S_d''''$	$N_e''''$
(13*)	Fórmula del material auxiliar de <b>algodón</b> CH <sub>1.742</sub> O <sub>0.901</sub>	1	1.742	0.901	0	0
(14*)	$m'''' =$ masa del algodón					0.019970 g
(15*)	$M'''' =$ masa molar del algodón					28.18195 g·mol <sup>-1</sup>
16	$n'''' = m''''/M''''$					0.00071 mol
(17*)	$\delta'''' =$ densidad del material auxiliar					1.50000 g·cm <sup>-3</sup>
18	$v'''' = m''''/1000 \delta''''$					1.331x10 <sup>-5</sup> L
		$C_a'''''$	$H_b'''''$	$O_c'''''$	$S_d'''''$	$N_e'''''$
	Fórmula del material auxiliar <b>ácido benzoico</b>	7	6	2	0	0
	$m'''' =$ masa del material auxiliar ácido benzoico					0.362823 g
	$M'''' =$ masa molar del material auxiliar ácido benzoico					122.12085 g·mol <sup>-1</sup>
	$n'''' = m''''/M''''$					0.00297 mol
	$\delta'''' =$ densidad del material auxiliar ácido benzoico					1.320 g·cm <sup>-3</sup>
	$v'''' = m''''/1000 \delta''''$					0.000274866 L

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

(sustancia) y la cantidad total de sustancia expresada en mol  $n$  (sustancia) involucrada en la combustión.

19	$a = n'a' + n''a'' + n'''a''' + n''''a'''' + n'''''a'''''$ Carbono	0.04575 mol
20	$b = n'b' + n''b'' + n'''b''' + n''''b'''' + n'''''b'''''$ Hidrógeno	0.03926 mol
21	$c = n'c' + n''c'' + n'''c''' + n''''c'''' + n'''''c'''''$ Oxígeno	0.00658 mol
22	$d = n'd' + n''d'' + n'''d''' + n''''d'''' + n'''''d'''''$ Azufre	0.00404 mol
	$e = n'e' + n''e'' + n'''e''' + n''''e'''' + n'''''e'''''$ Nitrógeno	0.00000 mol
23	$m(\text{sustancia}) = m' + m'' + m''' + m'''' + m'''''$	0.82385 g
24	$M(\text{sustancia}) = 12.0106 a + 1.0080 b + 15.9994 c + 32.0675 d + 14.0069 e$	0.82385 g·mol <sup>-1</sup>
25	$n(\text{sustancia}) = m(\text{sustancia})/M(\text{sustancia})$	1.00000 mol

**O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en el estado inicial.** En los pasos del 26 al 36 se tratan las cantidades de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en la bomba, y la distribución de los mismos entre las fases líquida y gaseosa en el estado inicial del proceso isotérmico de la bomba. Excepto para cálculos estequiométricos, el nitrógeno es tratado como si fuera oxígeno. Esta aproximación se justifica debido a que en primer lugar estos dos gases tienen propiedades físicas similares; la fracción molar de nitrógeno en la bomba es pequeña (en la práctica, menor que el 0.03); y finalmente los errores que se originan por tratar al nitrógeno como oxígeno en el estado inicial son compensados por errores similares que se originan por considerar la misma composición en el estado final.

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

En los pasos 26, 27 y 28 se enlistan el volumen de la bomba, el volumen de agua que se agrega a la bomba y la presión inicial a 298.15 K. El volumen de la bomba se define como el volumen interno considerando el volumen ocupado por el crisol, los electrodos y algún otro accesorio no combustible.

(26*)	$v(\text{bomba}) =$	0.34800 L
(27*)	$v^i(\text{H}_2\text{O total}) =$	0.01000 L
(28*)	$P^i(\text{gas}) =$	30 atm

En los pasos 29 y 30 se calculan la masa y la cantidad molar de agua, empleando el dato de la densidad a 298.15 K y la masa molar del agua, estos valores son: 997.045 g·L<sup>-1</sup> y 18.01535 g·mol<sup>-1</sup> respectivamente.

$$29 \quad m^i(\text{H}_2\text{O total}) = 997.045 v^i(\text{H}_2\text{O total}) \quad 9.97045 \text{ g}$$

$$30 \quad n^i(\text{H}_2\text{O total}) = m^i(\text{H}_2\text{O total})/18.01528 \quad 0.55344 \text{ mol}$$

El volumen ocupado por la fase gaseosa se obtiene restando el volumen del agua líquida y el volumen de la sustancia al volumen de la bomba. El volumen de H<sub>2</sub>O líquida es diferente a  $V^i(\text{H}_2\text{O total})$  debido a la cantidad de agua vaporizada, la cual es insignificante en este cálculo.

$$31 \quad v^i(\text{gas}) = v(\text{bomba}) - v^i(\text{H}_2\text{O total}) - v' - v'' - v''' - v'''' - v''''' \quad 0.33739 \text{ L}$$

La concentración de vapor de H<sub>2</sub>O saturado en la fase gaseosa a varias presiones,  $C_w$ , puede ser representada por la ecuación  $C_w = C_o + \alpha P$ . Donde  $C_o$  es la concentración de vapor de agua saturado en la ausencia de otras fases que a 298.15 K tiene un valor de 0.02304 g·L<sup>-1</sup>.  $P$  es la presión de otros gases, la cual para el intervalo de presión de interés no difiere significativamente de la presión total. La constante  $\alpha$  es determinada por la naturaleza de la fase gaseosa. Desafortunadamente los valores experimentales no están disponibles para la evaluación de  $\alpha$  para el O<sub>2</sub>, y es necesario asumir, como lo hizo Washburn, que  $\alpha$  tiene el mismo valor para el O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y para el aire. Sin embargo, los datos usados por Washburn para la concentración de vapor de H<sub>2</sub>O en N<sub>2</sub> y aire han sido sustituidos por datos determinados por Saddington [4]. El valor de  $\alpha$  seleccionado para este análisis es 0.00008 g·L<sup>-1</sup>·atm<sup>-1</sup> a 298.15 K. La cantidad de sustancia de agua en la fase gaseosa,  $n^i(\text{H}_2\text{O vap})$ , se calcula con la ecuación:

$$32 \quad n^i(\text{H}_2\text{O vap}) = [C_o + \alpha P^i(\text{gas})]v^i(\text{gas})/18.01532 \quad 0.00048 \text{ mol}$$

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

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

La ecuación de estado a 298.15 K:  $PV = nRT [1 - (890 - 11.3T)10^{-6} P]$  donde  $T$  es la temperatura, ajusta los datos  $PVT$  de O<sub>2</sub> para temperatura de 293.15 K a 303.15 K y presiones de 20 a 40 atm y es una buena aproximación sobre el intervalo de 20 a 30 atm. Esta ecuación se aplica a la fase gaseosa, así el N<sub>2</sub> es tratado como si fuera O<sub>2</sub> y se considera que la concentración de vapor de H<sub>2</sub>O es pequeña como para afectar el comportamiento  $PVT$  significativamente. De esta manera se calcula la cantidad de sustancia de la mezcla gaseosa  $n^i(\text{gas})$ :

$$34 \quad n^i(\text{gas}) = P^i(\text{gas}) v^i(\text{gas})/[0.082054(t_h + 273.15)(1 - (890 - 11.3T_h)10^{-6} P^i(\text{gas}))] \quad 0.42141 \text{ mol}$$

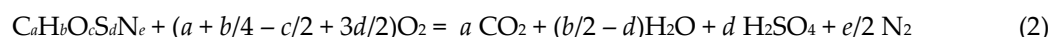
La solubilidad de O<sub>2</sub> en solución acuosa de ácido sulfúrico se discutirá más adelante, el valor límite para H<sub>2</sub>O pura, 0.0000228 moles por mol de agua por atmósfera. La presión parcial del oxígeno se usa para calcular la cantidad de oxígeno y nitrógeno gaseosos disueltos en agua líquida.

$$35 \quad n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{diss.}] = 0.01807 K^*(\text{O}_2) n^i(\text{H}_2\text{O liq.}) [P^i(\text{gas.}) - 0.03] \quad 0.000350 \text{ mol}$$

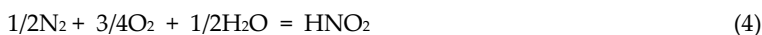
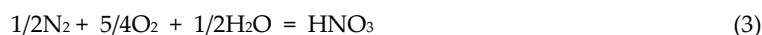
La cantidad 0.03 en el paso 35 es la presión parcial aproximada del vapor de agua (atm) en la mezcla gaseosa. La cantidad total de oxígeno y nitrógeno se calcula en el paso 36:

$$36 \quad n^i[(O_2 + N_2) \text{ tot.}] = n^i(\text{gas.}) - n^i(\text{H}_2\text{O vap.}) + n^i[(O_2 + N_2) \text{ diss.}] \quad 0.42128 \text{ mol}$$

**O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y HNO<sub>2</sub> en el estado final.** Los pasos 37–67 tratan con los compuestos presentes en la bomba en el estado final del proceso isotérmico y la distribución de éstos en las fases gaseosa y acuosa. La sustancia ha reaccionado con oxígeno de acuerdo con la ecuación 2:



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



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

$$(37^*) \quad n^i(HNO_3) = \quad 0.00058 \text{ mol}$$

$$(38^*) \quad n^i(HNO_2) = \quad 0.00000 \text{ mol}$$

La cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> producido en la combustión es calculado por estequiometría. Si el compuesto tiene nitrógeno en lugar de azufre se cambia el paso 39 por el paso 39', donde N<sub>2</sub>\* es el N<sub>2</sub> extra en el estado final.

$$39 \quad n^i(H_2SO_4) = dn(\text{sustancia}) \quad 0.00404 \text{ mol}$$

$$39' \quad n^i(N_2^*) = e/2 n(\text{sub}) - 1/2 n^i(HNO_2) - 1/2 n^i(HNO_3) \quad -0.00029 \text{ mol}$$

La cantidad de agua en la fase líquida está dado por la ecuación 5.

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

Sin embargo el término final (el cual es muy pequeño comparado con los dos primeros términos) no se conoce hasta esta etapa del cálculo. Si la solución de ácido sulfúrico en el estado final está relativamente diluida, la cantidad de vapor de agua no varía considerablemente entre los

estados inicial y final; con esta aproximación se sustituye la cantidad de vapor de agua en el estado inicial por la cantidad de vapor de agua en el estado final. La validez de esta aproximación puede ser verificada después de calcular el paso 67.

$$40 \quad n^i(\text{H}_2\text{O liq}) = n^i(\text{H}_2\text{O tot}) + (b/2 - d)n(\text{sub}) - 1/2 n^i(\text{HNO}_3) - 1/2 n^i(\text{HNO}_3) - n^i(\text{H}_2\text{O vap}) = 0.56827 \text{ mol}$$

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

$$41 \quad m^i(\text{soln}) = 18.01535 n^i(\text{H}_2\text{O liq}) + 98.08105 n^i(\text{H}_2\text{SO}_4) + 63.013035 n^i(\text{HNO}_3) + 47.013635 n^i(\text{HNO}_2) = 10.67012 \text{ g}$$

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

$$42 \quad \text{wt. \% (H}_2\text{SO}_4) = (9807848 n^i(\text{H}_2\text{SO}_4)/m^i(\text{soln})) * 100 = 3.71353 \text{ \%}$$

$$43 \quad \text{wt. \% (HNO}_3 + \text{HNO}_2) = [63.01284 n^i(\text{HNO}_3) + 47.01344 n^i(\text{HNO}_2)]/m^i(\text{soln}) = 0.34054 \text{ \%}$$

Los datos de la densidad del ácido sulfúrico y del ácido nítrico se representan para el intervalo de concentración de interés como:  $\delta = 0.9970 + 0.0066 \text{ wt\% (H}_2\text{SO}_4)$  y  $\delta = 0.9970 + 0.0054 \text{ wt\% (HNO}_3)$  g·ml respectivamente a 298.15 K. En el cálculo de la densidad y el volumen de la solución acuosa se hacen dos aproximaciones: (a) el ácido sulfúrico y el ácido nítrico incrementan la densidad del agua aditivamente de acuerdo al porcentaje en peso, y (b) que la pequeña cantidad de HNO<sub>2</sub> puede ser tratada como si fuera HNO<sub>3</sub>.

$$44 \quad \rho^i(\text{soln}) = 0.9970 + 0.0066 \text{ wt\% (H}_2\text{SO}_4) + 0.0054 \text{ wt\% (HNO}_3 + \text{HNO}_2) = 1.02335 \text{ g cm}^{-3}$$

$$45 \quad v^i(\text{soln}) = m^i(\text{soln}) / 1000 \delta^i(\text{soln}) = 0.01043 \text{ L}$$

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

$$46 \quad N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2n^i(\text{H}_2\text{SO}_4)/v^i(\text{soln}) = 0.77494 \text{ N}$$

$$47 \quad N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) = [n^i(\text{HNO}_3) + n^i(\text{HNO}_2)]/v^i(\text{soln}) = 0.05530 \text{ N}$$

$$48 \quad n^i(\text{H}_2\text{O liq})/n^i(\text{H}_2\text{SO}_4) = 140.65985$$

El volumen de la mezcla gaseosa se obtiene por la diferencia del volumen de la bomba y el volumen final de la solución:

$$49 \quad v^i(\text{gas}) = v(\text{bomba}) - v^i(\text{soln}) = 0.33757 \text{ L}$$

La cantidad de CO<sub>2</sub> producido en la combustión se calcula por estequiometría:

$$50 \quad n^t(\text{CO}_2 \text{ tot}) = an(\text{sustancia}) \quad 0.04575 \text{ mol}$$

La solubilidad de CO<sub>2</sub> en la solución de ácido sulfúrico acuoso se toma del gráfico de los datos de Markham y Kobe [5], Kobe y Williams [6], Geffcken [7] y Sunner [8] considerando un gráfico a mayor escala. Los datos se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.** Constante de solubilidad de CO<sub>2</sub> en soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> + HNO<sub>2</sub>

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

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

$$51 \quad K(\text{CO}_2) = \quad 0.03209 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$$

Para el caso en que se formen solo las especies HNO<sub>3</sub> y HNO<sub>2</sub> se calcula el valor de la constante de solubilidad de CO<sub>2</sub> a partir de un gráfico amplificado de los valores de la tabla 2.

**Tabla 2.** Constante de solubilidad de CO<sub>2</sub> en soluciones de HNO<sub>3</sub> + HNO<sub>2</sub>

$N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$	$K(\text{CO}_2)$ a 298.15 K
----------------------------------	-----------------------------

0.0	0.03405
1.0	0.03500
2.0	0.03600
3.0	0.03700
4.0	0.03800
5.0	0.03900

En el cálculo de la cantidad de dióxido de carbono disuelto en la fase acuosa es necesario tomar en cuenta la fugacidad del CO<sub>2</sub> gaseoso en presencia del O<sub>2</sub> gaseoso y la presión total sobre la fase acuosa. Es conveniente tratar al CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> como gases ideales y así usar una constante de solubilidad ficticia  $K^*(\text{CO}_2)$  que incluya correcciones para la fugacidad y la presión total. Las constantes de solubilidad ficticias son obtenidas por la multiplicación de la constante de solubilidad real por un factor  $D(\text{CO}_2)$ . Los valores de  $D(\text{CO}_2)$  se muestran en la tabla 3 como una función de la fracción molar de CO<sub>2</sub>  $x(\text{CO}_2)$  y la presión final,  $P^f(\text{gas})$ . En esta etapa del cálculo solo se requieren estimaciones aproximadas de  $x(\text{CO}_2)$  y  $P^f(\text{gas})$  los valores estimados se pueden checar después de que los valores exactos hayan sido calculados en los pasos 63 y 65.

**Tabla 3.** Factor de corrección  $D$ , del (CO<sub>2</sub>) a 298.15 K

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

El valor estimado que se ha elegido para la presión final de la mezcla gaseosa es 30 atm y una fracción molar de CO<sub>2</sub> de 0.1.

<b>52</b> $D(\text{CO}_2)$	0.85400
<b>53</b> $K^*(\text{CO}_2) = D(\text{CO}_2)K(\text{CO}_2)$	0.02740 mol·L <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup>
<b>54</b> $n^f(\text{CO}_2 \text{ diss}) = \frac{0.082054 (t_h + 273.15) K^*(\text{CO}_2) V^f(\text{soln})/V^f(\text{gas})}{1 + 0.082054 (T_h + 273.15) K^*(\text{CO}_2) V^f(\text{soln})/V^f(\text{gas})}$ $n^f(\text{CO}_2 \text{ tot})$	0.00093 mol
<b>55</b> $n^f(\text{CO}_2 \text{ gas}) = n^f(\text{CO}_2 \text{ tot.}) - n^f(\text{CO}_2 \text{ diss})$	0.04482 mol

La cantidad de O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> en el estado final se calcula en el paso 56; en el caso en el que el compuesto no contenga átomos de S pero si contenga átomos de N, la cantidad de O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> en el estado final se calcula en el paso 56'.

<b>56</b> $n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ tot}] = n^i [(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ tot}] - (a+b/4 - c/2 + 3d/2) n(\text{sustanci}) - 7/4n^f(\text{HNO}_3) - 5/4n^f(\text{HNO}_3)$	0.36194 mol
<b>56'</b> $n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ tot}] = n^i [(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ tot}] - (a+b/4 - c/2) n(\text{sub}) - 5/4n^f(\text{HNO}_3) - 3/4n^f(\text{HNO}_3)$	0.36829 mol

La solubilidad de O<sub>2</sub> en la solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se obtiene de un gráfico a escala ampliada de los datos de Geffcken [7], los datos se muestran en la tabla 4. El HNO<sub>3</sub> hace disminuir la solubilidad del O<sub>2</sub> aproximadamente a la mitad tanto como exista H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sobre unidades de concentración normales, por lo tanto como variable independiente se selecciona a  $N(\text{H}_2\text{SO}_4) + 1/2N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$ . La constante de solubilidad,  $K(\text{O}_2)$ , se define como la cantidad de O<sub>2</sub> disuelta en un litro de solución con una fugacidad de O<sub>2</sub> de uno.

**Tabla 4.** Constantes de solubilidad del O<sub>2</sub> en soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y HNO<sub>2</sub>

$N(\text{H}_2\text{SO}_4) + 1/2N(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
$K(\text{O}_2) \times 10^4$	12.60	11.81	11.26	10.77	10.31	9.85	9.39	8.95	8.61

$$57 \quad K(\text{O}_2) = 0.00115 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

La solubilidad de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en la solución acuosa se calcula de la misma forma como se hizo para el CO<sub>2</sub>. Los valores de  $D(\text{O}_2)$  son presentados en la tabla 5.

**Tabla 5.** Factor de corrección  $D$ , del (CO<sub>2</sub>) a 298.15 K

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

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

$$59 \quad K^*(\text{O}_2) = D(\text{O}_2)K(\text{O}_2) = 0.00106 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$$

$$60 \quad n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{diss}] = \frac{0.082054 (T_h + 273.15) K^*(\text{O}_2) V^i(\text{soln})/V^i(\text{gas})}{1 + 0.082054 (T_h + 273.15) K^*(\text{O}_2) V^i(\text{soln})/V^i(\text{gas})} n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{tot}] = 2.888 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$61 \quad n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{gas}] = n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{tot}] - n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{diss}] = 0.36165 \text{ mol}$$

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

$$62 \quad n^i(\text{gas}) = n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2)\text{gas}] + n^i(\text{CO}_2\text{ gas}) + n^i(\text{H}_2\text{O vap}) = 0.40695 \text{ mol}$$

En el paso 63 se enlista la fracción molar de CO<sub>2</sub> en la mezcla gaseosa. Si el compuesto contiene nitrógeno se requieren otros dos pasos: la fracción molar de O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>\* en la mezcla gaseosa.

$$63 \quad x(\text{CO}_2) = n^i(\text{CO}_2\text{ gas}) / n^i(\text{gas}) = 0.11013$$

$$\begin{aligned}
 63' \quad x(\text{O}_2 + \text{N}_2) &= n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ gas}] / n^f(\text{gas}) = && 0.88870 \\
 63'' \quad x(\text{N}_2^*) &= n^f(\text{N}_2^*) / n^f(\text{gas}) = && -0.00071
 \end{aligned}$$

Washburn proporciona una ecuación para  $\mu$  en la ecuación de estado,  $PV = nRT(1 - \mu P)$ , para la mezcla  $\text{O}_2 - \text{CO}_2$  como función de  $x(\text{CO}_2)$ . La ecuación aplica estrictamente a 293.15 K, pero puede ser usada a 298.15 K y 303.15 K sin pérdida significativa de precisión.

$$64 \quad m^f(\text{gas}) = m(\text{O}_2)\{1 + 3.21 x(\text{CO}_2) [1 + 1.33 x(\text{CO}_2)]\} = 0.00085 \text{ atm}^{-1}$$

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

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

$$65 \quad P^f(\text{gas}) = 1 / \{ [V^f(\text{gas})/0.082054(T_h + 273.2) n^f(\text{gas})] + [m^f(\text{gas})] \} = 28.76758 \text{ atm}$$

La razón  $g$  de la presión de vapor de agua sobre la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$  sobre el agua pura se obtiene por interpolación de un gráfico a escala ampliada. Tal gráfico puede ser construido de los valores de  $g$  dados en la tabla 6. Para los intervalos de concentración y temperatura de interés,  $g$  no es función de la temperatura.

**Tabla 6.** Valores de  $g$  de la presión de vapor del agua sobre la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$

wt % ( $\text{HNO}_3 +$ $\text{HNO}_2$ )	wt % ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )									
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
0.0	1.0000	0.9905	0.9812	0.9720	0.9618	0.9522	0.9416	0.9220	0.9147	0.8983
0.4	0.9973	0.9878	0.9785	0.9693	0.9591	0.9495	0.9389	0.9263	0.9120	0.8956
0.8	0.9947	0.9852	0.9759	0.9662	0.9565	0.9469	0.9363	0.9237	0.9094	0.8930
1.2	0.9920	0.9825	0.9732	0.9640	0.9538	0.9442	0.9336	0.9210	0.9067	0.8903

$$66 \quad g = 0.979175$$

Si el compuesto solo tiene nitrógeno y no átomos de azufre, los valores de  $g$  se toman del gráfico a escala ampliada de los datos de la tabla 7.

**Tabla 7.** Valores de  $g$  para soluciones que tienen solo ácidos nitrogenados.

wt % ( $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ )	0	5	10	15	20	25
$g$	1.000	0.972	0.944	0.910	0.867	0.808

En relación con el cálculo de la cantidad de agua en la fase gaseosa en el estado inicial del proceso isotérmico de la bomba, los valores para  $C_o$  y para  $\alpha$  para el  $\text{O}_2$  en la ecuación  $C_w = C_o + \alpha P$  ya se conocen. Los datos de Wiebe y Gaddy [9] para la concentración de vapor de agua saturada en  $\text{CO}_2$  a 25 atm llevan a los siguientes valores de  $\alpha$  para el  $\text{CO}_2$ : 0.00040, 0.00048 y 0.00056  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$

para 293.15 K, 298.15 K y 303.15. Asumiendo que  $\alpha$  para la mezcla O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> varía linealmente con la fracción molar de CO<sub>2</sub>, se puede escribir la ecuación 6:

$$C_w = C_o + \{\alpha(O_2) + [\alpha(CO_2) - \alpha(O_2)] x(CO_2)\} P \quad (\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) \quad (6)$$

Esta relación se emplea para calcular el número de moles de vapor de H<sub>2</sub>O en la fase gaseosa.

$$(67) \quad n^i (\text{H}_2\text{O vap}) = g[C_o + \{a(O_2) + [a(CO_2) - a(O_2)] x(CO_2)\} P^i(\text{gas})] V^i(\text{gas}) / 18.01528 \quad 0.00049 \quad \text{mol}$$

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

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

(68*)	Compuesto $(\frac{\partial U}{\partial P})_T = -101.34 T (\frac{\partial V}{\partial T})_P$ ' ,	-0.00484	cal·g <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup>
	Material auxiliar polietileno $(\frac{\partial U}{\partial P})_T = -101.34 T (\frac{\partial V}{\partial T})_P$ ''	-0.02311	cal·g <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup>
	Aceite de Parafina $(\frac{\partial U}{\partial P})_T$	-0.00622	cal·g <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup>
	Algodón $(\frac{\partial U}{\partial P})_T = -101.34 T (\frac{\partial V}{\partial T})_P$ ''''	-0.02928	cal·g <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup>
	Ácido Benzoico $(\frac{\partial U}{\partial P})_T$	-0.00278	cal·g <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup>

Donde los valores de  $(\frac{\partial V}{\partial T})_P$  para el PET y el algodón son 7.65x10<sup>-7</sup> y 9.69x10<sup>-7</sup> dm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, valores que fueron tomados de M. V. Roux *et al.* [10], el valor de la parafina fue tomado de los datos de W.D. Wood [11]. También se requiere el valor de  $(\frac{\partial U}{\partial P})_T$  para la solución final. Este valor se toma de un gráfico a escala ampliada de dicha cantidad como función de wt% (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Tal gráfico se puede tomar de la tabla 8.

**Tabla 8.** Valores de  $(\frac{\partial U}{\partial P})_T$  como función de wt.% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para la solución final a T = 298.15 K

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

(69) Solución ácida  $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T^f}$  -0.00233 cal·g<sup>-1</sup>·atm<sup>-1</sup>

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

**Tabla 9.** Valores de  $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)$  como función de wt.% HNO<sub>3</sub> + HNO<sub>2</sub>, para la solución final a T = 298.15 K

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

Se requiere el valor de cambio de energía interna para la dilución o concentración de HNO<sub>3</sub> y HNO<sub>2</sub> a una concentración de 0.1 N y del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a una concentración definida que sea muy similar a la que se obtiene en el experimento real. La  $\Delta_{\text{diln}}U^\circ$  (HNO<sub>3</sub> + HNO<sub>2</sub>) se toma directamente de un gráfico y la cantidad  $\Delta_{\text{diln}}U^\circ$  (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se obtiene como la diferencia entre  $\Delta_iH^\circ$  (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a la concentración definida (n=115) y a la concentración del estado final de la solución. Los valores de  $\Delta_iH^\circ$  (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se toman de un gráfico de dicha cantidad contra el cociente n(H<sub>2</sub>O)/n(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Los gráficos se toman de las tablas 10 y 11.

**Tabla 10.**  $\Delta_{\text{diln}}U^\circ$  (HNO<sub>3</sub> + HNO<sub>2</sub>) a bajas concentraciones a 298.15 K.

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

**Tabla 11.**  $\Delta_iH$  de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como función de n(H<sub>2</sub>O)/n(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 298.15 K

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

(70)	$\Delta_{\text{diln}}U(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2)$	21.0000	cal·mol <sup>-1</sup>
(71)	$\Delta_{\text{diln}}U(\text{H}_2\text{SO}_4)$	39.89000	cal·mol <sup>-1</sup>

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

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

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

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

(72*)	$\Delta_c U^\circ$ (polietileno) [12]	-156276.548	cal·mol <sup>-1</sup>
	$\Delta_c U^\circ$ (aceite de parafina) [12]	-155011.14	cal·mol <sup>-1</sup>
	$\Delta_c U^\circ$ (ácido benzoico) [12]	-770960.8346	cal·mol <sup>-1</sup>
(73*)	$\Delta_c U^\circ$ (algodón) [14,15]	-114137.059	cal·mol <sup>-1</sup>

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

(74*)	$\varepsilon$ (Calor)	3432.77	cal·K <sup>-1</sup>
-------	-----------------------	---------	---------------------

Los valores del  $\varepsilon$ (Cont.) se obtienen por la suma de la capacidad calorífica de todo el contenido de la bomba. La fase gaseosa se considera que en todo momento está a volumen constante, ya que el cambio total en el volumen debido a la expansión térmica de la bomba y de la fase condensada es despreciable. Similarmente las fases condensadas pueden considerarse que están a presión constante, ya que el cambio de presión debido al cambio de temperatura es también despreciable. En los pasos 75 y 76 se calcula el contenido energético del estado inicial y final de la bomba. La capacidad calorífica efectiva del sistema de dos fases,  $\text{H}_2\text{O}$  líquida o solución acuosa más vapor de agua, puede ser representado por dos términos, uno proporcional a la masa total, y el segundo, una corrección de vaporización proporcional a la cantidad de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ . Por lo tanto, para el estado inicial se tiene la ecuación 8 y para el estado final se tiene la ecuación 9:

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

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

Los valores de  $A$  como función de la concentración de la solución que se muestran en la tabla 13, están basados en datos de capacidad calorífica para soluciones de  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$ . Tomando en cuenta el % en peso de  $HNO_3$ , éste disminuye la capacidad calorífica cerca de 1.3 veces como lo hace el  $H_2SO_4$ , la variable independiente es  $wt\%(H_2SO_4) + 1.3 wt\%(HNO_3 + HNO_2)$ .

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

wt%(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )+ 1.3wt%(HNO <sub>3</sub> + HNO <sub>2</sub> ).	0	2	4	6	8	10	12	14	16
$\frac{A}{cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	0.997	0.979	0.961	0.945	0.929	0.914	0.898	0.883	0.869

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

$$(75) \quad \begin{aligned} \epsilon^i(\text{Cont.}) = & C_v(O_2) n^i[(O_2+N_2) \text{ tot}] + 0.997m^i(H_2O \text{ tot}) \\ & + Bn^i(H_2O \text{ vap}) + m' C_p' + m'' C_p'' + m''' C_p''' \\ & + m'''' C_p'''' + 0.0325m(\text{Pt}) + m'''''' C_p'''''' \end{aligned} \quad 12.770956 \quad \text{cal} \cdot K^{-1}$$

$$(76) \quad \begin{aligned} \epsilon^i(\text{Cont.}) = & C_v(O_2) n^i[(O_2+N_2) \text{ tot}] + C_v(CO_2) n^i(CO_2 \text{ tot}) + \\ & A[m^i(\text{soln}) + 18n^i(H_2O \text{ vap})] + Bn^i(H_2O \text{ vap}) + \\ & 0.0325m(\text{Pt}) + C_v(N_2) n^i(N_2^i) \end{aligned} \quad 12.882835 \quad \text{cal} \cdot K^{-1}$$

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

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

$C_v(O_2)$	5.056	$cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
$C_v(CO_2)$	7.251	$cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
$C_p'$ (compuesto)	0.28426	$cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
$C_p''$ (Polietileno)	0.4904	$cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
$C_p'''$ (algodón)	0.3936	$cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
$C_p''''$ (parafina)	0.5299	$cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
$C_p'''''$ (Ácido benzoico)	0.289	$cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
$C_v(N_2) =$	4.996	$cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}$

La energía eléctrica suministrada para la ignición de la muestra se enlista en el paso 77. En los siguientes tres pasos se enlistan las temperaturas inicial y final del proceso real de la bomba  $T_i$  y  $T_f$ , y la cantidad  $\Delta T_{\text{corr}}$ , que es la corrección al incremento de la temperatura.

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

(78°)	$T_i$	296.01340	K
(79°)	$T_f$	297.77638	K
(80°)	$\Delta T_{\text{corr}}$	0.02241	K

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

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

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

Los dos términos de descompresión son despreciables y solo el término de vaporización se considera para el cálculo, los datos de la referencia [16] proporcionan  $\Delta_{\text{vap}}H(\text{H}_2\text{O}) = 10565, 10514$  y  $10463 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 293.15 K, 298.15 K y 303.15 K respectivamente, a partir de los cuales se obtiene  $\Delta_{\text{vap}}U(\text{H}_2\text{O}) = 9973, 9922$  y  $9871 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente. De esta manera se calcula el cambio de energía en el paso 81.

(81)	$\Delta_{\text{vap}}U^i(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_{\text{vap}}U(\text{H}_2\text{O}) n^i(\text{H}_2\text{O vap})$	4.72715	cal
------	---	---------	-----

**PASO 2.**  $(a + b/4 - c/2 + 3d/2) n(\text{sust})$  moles de  $\text{O}_2$  en el estado de gas ideal a la temperatura  $T_h$  es despresurizado desde 1 bar a una presión casi despreciable.

**PASO 3.** El  $\text{O}_2$  gas del paso 2 se mezcla con  $n^i(\text{H}_2\text{O vap})$  moles de vapor de agua del paso 1 y  $n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ tot}] - (a + b/4 - c/2 + 3d/2) n(\text{sust})$  moles de exceso de  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  gaseosos inicialmente a una presión muy pequeña casi despreciable a la temperatura  $T_h$ .

**PASO 4.**  $n^i(\text{H}_2\text{O liq})$  moles de agua líquida y  $n(\text{sust})$  moles de sustancia en sus respectivos estados estándar son colocados en la bomba a la temperatura  $T_h$ .

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

**PASO 5.** El agua líquida se comprime a una presión  $P^i(\text{gas})$ . Para el intervalo de presión involucrado se puede asumir que  $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$  permanece constante. Los valores de  $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T(\text{H}_2\text{O}, l)$  son  $-0.0265, -0.0335$  y  $-0.0400 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$  a 293.15 K, 298.15 K y 303.15 K respectivamente. El cambio en la energía interna es entonces:

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

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

$$(83) \quad \Delta U^i(\text{sust})_1^{P^i(\text{gas})} = [m' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + m'' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + m''' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + m'''' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T] [P^i(\text{gas})-1] \quad -0.10811 \text{ cal}$$

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

**PASO 7.**  $n^i[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{ diss}]$  Los moles de  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  gaseosos de la mezcla del paso 3 se disuelven en el agua líquida. El cambio de la energía interna es el paso 84:

$$(84) \quad \Delta U_{\text{soln.}}^i(\text{O}_2+\text{N}_2) = \Delta U_{\text{soln.}}^*(\text{O}_2+\text{N}_2) \ n^i[(\text{O}_2+\text{N}_2) \text{ dis}] \quad -1.12119 \text{ cal}$$

Los valores de  $\Delta U_{\text{soln.}}^*(\text{O}_2+\text{N}_2)$  para la solución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  serán discutidos en el paso 15; los valores límite para el agua pura son  $-3400$ ,  $-3200$  y  $-3000 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  para  $293.15 \text{ K}$ ,  $298.15 \text{ K}$  y  $303.15 \text{ K}$  respectivamente.

**PASO 8.**  $n^i(\text{gas})$  moles de la mezcla de  $\text{O}_2$  gaseoso,  $\text{N}_2$  gaseoso y vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  se comprimen en el interior de la bomba a la presión  $P^i(\text{gas})$ . Si el efecto de la concentración de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  se desprecia y si se trata al  $\text{N}_2$  gaseoso como  $\text{O}_2$  gaseoso, el cambio en energía interna puede ser representado por:

$$(85) \quad \Delta U_{\text{soln.}}^i(\text{gas})_0^{P^i(\text{gas})} = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T (\text{O}_2 \text{ gas}) \ P^i(\text{gas}) \ n^i(\text{gas}) \quad -19.89879 \text{ cal}$$

Los datos calorimétricos de Rossini y Frandsen [17] para  $\text{O}_2$  arrojan valores de  $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T (\text{O}_2 \text{ gas}) = -1.605$ ,  $-1.574$  y  $-1.543 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$  a  $293.15 \text{ K}$ ,  $298.15 \text{ K}$  y  $303.15$  respectivamente.

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

En la discusión anterior, se ha asumido que toda la sustancia es líquida o sólida en el estado inicial y que no hay algún tipo de interacción con otros materiales en la bomba. Este supuesto no es estrictamente cierto para materiales no volátiles que no se cierran en cápsulas sino que están expuestos directamente a los gases de la bomba. Para tales materiales hay efectos energéticos asociados con la volatilización de pequeñas cantidades de material, con la solución de  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en líquidos, y con la adsorción de dichos gases sobre sólidos. Las correcciones para esos efectos son

difíciles de evaluar en la práctica. Por lo tanto en precisión calorimétrica, los experimentos deben ser diseñados en tal forma que dichos efectos sean significativamente pequeños.

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

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

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

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

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

$$(86) \quad \Delta_{\text{IBP}}U = \varepsilon(\text{Calor})(T_i - T_f + \Delta t_{\text{corr}}) + \varepsilon^i(\text{Cont})(T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{Cont})(T_h - T_f + \Delta t_{\text{corr}}) + \Delta_{\text{ign}}U \quad -5996.1513 \text{ cal}$$

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

**PASO 14.** El  $\text{CO}_2$  disuelto se deja escapar de la fase líquida y se expande a una presión muy pequeña y se lleva entonces a su estado estándar a la temperatura  $T_h$ . El cambio de energía interna es  $-\Delta_{\text{soln}}U(\text{CO}_2) n^f(\text{CO}_2 \text{ dis})$ . Para agua pura como solvente, el valor seleccionado para  $\Delta_{\text{soln}}H(\text{CO}_2)$  es  $-4\,640 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 298.15 K, su valor correspondiente de energía es:  $\Delta_{\text{soln}}U(\text{CO}_2)$  es  $-4050 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La solubilidad de  $\text{CO}_2$  en soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ha sido estudiada como función de la temperatura por Geffcken [7] y Sunner [8] los valores de entalpía de solución se calcularon a partir de esos datos de solubilidad, reducidos a 298.15 K usando un coeficiente de temperatura dado por Harned y Davis [18], y convertidos a valores de energía; de dichos valores surge la ecuación 12 la cual representa los valores obtenidos; multiplicando esta ecuación por la cantidad de  $\text{CO}_2$  disuelta se obtiene el paso (87).

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

$$(87) \quad \Delta_{\text{soln}}U^f(\text{CO}_2) = [-\Delta_{\text{soln}}U^*(\text{CO}_2) - 240N(\text{H}_2\text{SO}_4)] n^f(\text{CO}_2 \text{ dis}) \quad 3.58615 \text{ cal}$$

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

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

**PASO 15.** El O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> disueltos se dejan escapar de la fase líquida y se expanden a una presión casi despreciable. El cambio de energía interna es  $-\Delta_{\text{soln}}U(\text{O}_2) n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{dis}]$ . Los datos de Geffcken [7] de la solubilidad de O<sub>2</sub> en soluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 288.15 K y 298.15 K conduce a valores de  $-\Delta_{\text{soln}}U(\text{O}_2)$  a 293.15 K los cuales pueden ser representados por la ecuación 13:

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

Los supuestos de que la diferencia entre 20 y 25 °C o entre 25 y 30 °C es independiente de la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> da ecuaciones similares para 25 y 30 °C. Para agua pura como solvente, el valor seleccionado es  $\Delta_{\text{soln}}H(\text{O}_2)$  es -3800 cal·mol<sup>-1</sup>; el correspondiente valor  $\Delta_{\text{soln}}U(\text{O}_2)$  es -3200 cal·mol<sup>-1</sup>. Este valor es usado como  $\Delta_{\text{soln}}U^*(\text{O}_2)$  a 25 °C.

$$(88) \quad \Delta_{\text{soln}}U^f(\text{O}_2 + \text{N}_2) = [-\Delta_{\text{soln}}U^*(\text{O}_2) - 280 N(\text{H}_2\text{SO}_4)] n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2) \text{dis}] \quad 0.86166 \quad \text{cal}$$

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

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

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

$$(89) \quad \Delta U^f(\text{soln})_{P^f(\text{gas})}^1 = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T^f}(\text{soln}) m^f(\text{soln}) [1 - P^f(\text{gas})] \quad 0.69034 \quad \text{cal}$$

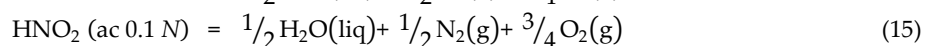
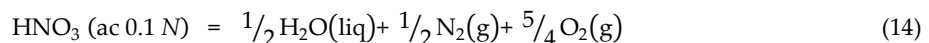
**PASO 17.** Los ácidos HNO<sub>3</sub> y HNO<sub>2</sub> son removidos de a solución y disueltos en una cantidad de agua tal para dar una solución de concentración 0.1 N.

$$(90) \quad \Delta_{\text{diln}}U^f(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) = \Delta_{\text{diln}}U(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) [n^f(\text{HNO}_3) + n^f(\text{HNO}_2)] \quad 0.01211 \quad \text{cal}$$

**PASO 18.** El Agua en su estado estándar se agrega o se remueve de la solución para llevar la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a la concentración seleccionada.

$$(91) \quad \Delta_{\text{diln}}U^f(\text{H}_2\text{SO}_4) = n^f(\text{H}_2\text{SO}_4) \Delta_{\text{diln}}U(\text{H}_2\text{SO}_4) \quad 0.16079 \quad \text{cal}$$

**PASO 19.** El HNO<sub>3</sub> y HNO<sub>2</sub> se descomponen de acuerdo a las reacciones:



El O<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub> se expanden a una presión casi despreciable. El agua usada para hacer la solución en el paso 17 y la que se formó en las reacciones de descomposición se lleva a su estado

estándar. Los valores de  $\Delta U$  para las reacciones de descomposición para  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HNO}_2$  son: 14 262.5065 y  $-6\,600 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 298.15 K respectivamente.

$$(92) \quad \Delta_{\text{decomp}}U^f(\text{HNO}_3 + \text{HNO}_2) = \Delta_{\text{decomp}}U(\text{HNO}_3) n^f(\text{HNO}_3) + \Delta_{\text{decomp}}U(\text{HNO}_2) n^f(\text{HNO}_2) \quad 8.22434 \text{ cal}$$

**PASO 20.** La fase gaseosa la cual contiene  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  se expande a una presión casi despreciable. El cambio en energía interna es  $\Delta U(\text{gas})]_{P^f(\text{gas})}^0 n^f(\text{gas})$ . Los datos calorimétricos de Rossini y Frandsen [17] para el cambio de energía interna para la compresión de mezclas de  $\text{O}_2$ - $\text{CO}_2$  puede ser representado por la ecuación 16:

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

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

$$(93) \quad \Delta U^f(\text{gas})]_{P^f(\text{gas})}^0 = -\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T (\text{O}_2 \text{ gas}) \{1+1.69x(\text{CO}_2)[1+x(\text{CO}_2)]\} P^f(\text{gas}) n^f(\text{gas}) \quad 22.23387 \text{ cal}$$

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

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

**PASO 21.** El  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  se separan uno del otro y el  $\text{CO}_2$  se lleva a su estado estándar. No hay cambio en energía interna en este paso.

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

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

$$(94) \quad \Delta_{\text{vap}}U^f = -\Delta_{\text{vap}}U(\text{H}_2\text{O}) n^f(\text{H}_2\text{O vap}) \quad -4.84405 \text{ cal}$$

En la serie de 22 pasos, el calorímetro, la bomba, el  $\text{N}_2$ , el exceso de  $\text{O}_2$  y el exceso de  $\text{H}_2\text{O}$  son devueltos a su estado original. El cambio neto es simplemente la reacción de combustión idealizada. La energía de la reacción de combustión idealizada para la cantidad real de sustancia involucrada en el experimento de combustión,  $n\Delta_c U^\circ$  (sustancia) es por lo tanto la suma de los cambios de energía interna de los 22 pasos.

$$(95) \quad n\Delta_c U^\circ(\text{sustancia}) \quad -5982.16424 \text{ cal}$$

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

(96)	$n''\Delta_c U^\circ$ (Polietileno)	0.00000	cal
(97)	$n'''\Delta_c U^\circ$ (aceite de parafina)	0.00000	cal
	$n''''\Delta_c U^\circ$ (algodón)	-80.87861	cal
	$n'''''\Delta_c U^\circ$ (ácido benzoico)	-2290.536979	cal
(98)	$n'\Delta_c U^\circ$ (compuesto) = $n\Delta_c U^\circ$ (sustancia) - $n''\Delta_c U^\circ$ (polietileno) - $n'''\Delta_c U^\circ$ (parafina) - $n''''\Delta_c U^\circ$ (algodón) - $n'''''\Delta_c U^\circ$ (ácido benzoico)	-3610.74865	cal

La cantidad en el paso 98 se convierte a unidades de cal·g<sup>-1</sup> y kcal·mol<sup>-1</sup>.

(99)	$\Delta_c U^\circ/M$ (compuesto) = $n'\Delta_c U^\circ$ (compuesto) / $m'$	-8186.67334	cal·g <sup>-1</sup>
(100)	$\Delta_c U^\circ$ (compuesto) = $n'\Delta_c U^\circ$ (compuesto) / 1000 $n'$	-1114.56	kcal·mol <sup>-1</sup>

Para una serie de experimentos en el cual  $T_h$ ,  $P^i$  (gas),  $V$  (bomb) y  $m^i$  (H<sub>2</sub>O tot) se mantienen constantes y la composición de la sustancia varía poco de experimento a experimento, algunos de los pasos que conforman  $n\Delta_c U^\circ$  (sustancia) son esencialmente los mismos para todos los experimentos de la serie. En tal caso se tiene la ventaja de expresar la energía de combustión del compuesto como la suma de dos cantidades arbitrariamente definidas:  $\Delta_B U$  (compuesto) y  $\Delta_\varepsilon U$ .

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

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

En términos de los cien pasos se tiene:

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

$$\Delta_B U \text{ (compuesto)} = -1790347.047 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

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

$$\begin{aligned}
\Delta_{\Sigma}U &= \Delta_{\text{vap}}U(\text{H}_2\text{O}) n^i(\text{H}_2\text{O vap}) + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T(\text{H}_2\text{O liq}) n^i(\text{H}_2\text{O liq}) [P^i(\text{gas})-1] \\
&+ [m' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + m'' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + m''' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + m'''' \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T] [P^i(\text{gas})-1] \\
&+ \Delta_{\text{soln}}U^*(\text{O}_2) n^i[(\text{O}_2+\text{N}_2)\text{diss}] + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T(\text{O}_2 \text{ gas}) P^i(\text{gas}) n^i(\text{gas}) \\
&+ [-\Delta_{\text{soln}}U^*(\text{CO}_2)-240N(\text{H}_2\text{SO}_4)] n^f(\text{CO}_2 \text{ diss}) + [-\Delta_{\text{soln}}U^*(\text{O}_2)-280N(\text{H}_2\text{SO}_4)] n^f[(\text{O}_2 + \text{N}_2 \text{ diss})] \\
&+ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T(\text{soln}) m^f(\text{soln}) [1-P^f(\text{gas})] + \Delta_{\text{diln}}U(\text{HNO}_3+\text{HNO}_2)[n^f(\text{HNO}_3)+n^f(\text{HNO}_2)] + \Delta_{\text{diln}}U \\
&(\text{H}_2\text{SO}_4) n^f(\text{H}_2\text{SO}_4) + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T(\text{O}_2 \text{ gas})\{1+1.69x(\text{CO}_2)[1+x(\text{CO}_2)]\} P^f(\text{gas}) n^f(\text{gas}) \\
&- \Delta_{\text{vap}}U(\text{H}_2\text{O}) n^f(\text{H}_2\text{O vap})
\end{aligned} \tag{20}$$

O en términos de los cien pasos:

$$\Delta_{\Sigma}U = 81 + 82 + 83 + 84 + 85 + 87 + 88 + 89 + 90 + 91 + 93 + 94 \tag{21}$$

$$\Delta_{\Sigma}U = 5.76273 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Por lo tanto, el paso 100 puede escribirse como:

$$\Delta_c U^\circ(\text{compuesto}) = \Delta_B U(\text{compuesto}) + \frac{\Delta_{\Sigma}U}{n'} \tag{22}$$

$$\Delta_c U^\circ(\text{compuesto}) = \Delta_B U + \Delta_{\Sigma}U/n' = -1787.49422 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

## Referencias

- [1] E.W. Washburn, Bur. Standards J. Research, 10, (1933) 525–558.
- [2] E.J. Prosen, National Bureau of Standards Report 119.
- [3] W.N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, J. Phys. Chem. 58, (1954) 152.
- [4] A.W. Saddington, N.W. Krase, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 353–361.
- [5] A.E. Markham, K.A. Kobe, J. Am. Chem. Soc. 63, (1941) 1165–1166.
- [6] K.A. Kobe, J.S. Williams, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed 37 (1935)
- [7] G. Geffcken, Z. physic. Chem. 49 (1904) 257.
- [8] S. Sunner, Thesis, University of Lund, Carl Bloms Boktryckerie, Lund, Sweden, (1949).
- [9] R. Wiebe, V.L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 475–477.
- [10] P. Jiménez, a M. V. Roux, J. Z. Dávalos, M. A. Martín-Luengo, and J.-L. M. Abboud, J. Chem. Thermodyn. 29 (1997) 1281-1288.
- [11] W. D. Good, J. L. Lacina, J. P. Mc Collough, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 5589-5591.
- [12] Henoc Flores, Patricia Amador, J. Chem Thermodynamics 36 (2004) 1019-1024.
- [14] W.D. Good, N.K. Smith, J. Chem. Eng. Data 14 (1969) 102-106.
- [15] S.P. Verevkin, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 1069-1079.
- [16] N.S. Osborne, H.F. Stimson, D.C. Ginnings, J. Research Natl. Bur. Standards 23 (1939) 768.
- [17] F.D. Rossini, M. Frandsen, J. Research Natl. Bur. Standars 9 (1932) 733–747.
- [18] H.S. Harned, r. Davis, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 2030–2037.

## Anexo 2

### «Corrección de masa»

Para los cálculos de los experimentos de combustión se requiere una alta precisión de la masa, por lo tanto, la masa que arroja la balanza analítica debe ser corregida ya que existe un efecto del empuje del aire sobre la sustancia cuyo valor no es despreciable.

El aire es un fluido y como tal, ejerce una fuerza de empuje sobre todos los objetos que rodea actuando contra la atracción gravitacional. El valor del empuje del aire es una función directa de su densidad y del volumen del objeto considerado. La densidad del aire depende de la temperatura, humedad y la presión atmosférica.

La recomendación internacional de la Organización Internacional de Metrología Legal OIML D 28 [1] establece las condiciones de referencia que definen la masa aparente.. Bajo las siguientes condiciones ambientales:  $T = 293.15$  K, densidad del aire =  $1.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (aire de composición típica, exactamente a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y presión atmosférica  $1013.90 \text{ hPa}$  y humedad relativa de  $50\% \text{ HR}$ ). El bronce fue el material de referencia más común para las pesas de los laboratorios, su densidad es  $8400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Este material fue reemplazado por el acero inoxidable el cual tiene una densidad de  $8000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

La masa real de un cuerpo es una medida de la cantidad de materia que tiene un objeto y se relaciona con el número y el tipo de átomos que están presentes. La masa real o simplemente masa no cambia con la posición del cuerpo, movimiento o alteración de su forma. La unidad de masa en el SI es el kilogramo.

La relación entre la masa real y la masa aparente se muestra en la ecuación 1 [2]:

$$M_o = M_a \left[ \frac{1 - \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_o}}{1 - \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_{\text{ref}}}} \right] \quad (1)$$

Donde:

$M_o$  es la masa real del objeto.

$M_a$  es la masa aparente (medida en la balanza).

$\rho_{\text{aire}}$  es la densidad del aire en las condiciones de la pesada.

$\rho_o$  es la densidad del objeto que se está pesando.

$\rho_{\text{ref}}$  es la densidad de las pesas utilizadas en la pesada (se emplea como valor estándar  $8.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  que el valor de la densidad del acero).

Si la densidad del objeto es menor que  $8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  su masa real será más grande que su masa aparente.

Si la densidad del objeto es más grande que  $8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  su masa real será más pequeña que su masa aparente.

Si la densidad del objeto es igual a  $8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  su masa real será exactamente igual que su masa aparente.

La diferencia entre la masa aparente y la masa real es el efecto del empuje del aire sobre la diferencia del volumen de la sustancia con respecto al volumen convencional a una densidad de  $8 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Una gráfica de la ecuación 1 muestra que el error es menor que el 0.1 % para objetos que tienen una densidad de  $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , o mayor. Para sólidos o líquidos de baja densidad los efectos de flotación son significativos y se debe hacer una corrección de su masa.

El intervalo de la densidad de las pesas utilizadas en las balanzas de un solo brazo o para la calibración de balanzas analíticas electrónicas es de  $7.8$  a  $8.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , dependiendo del fabricante. Para la mayoría de las veces resulta adecuado emplear  $8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

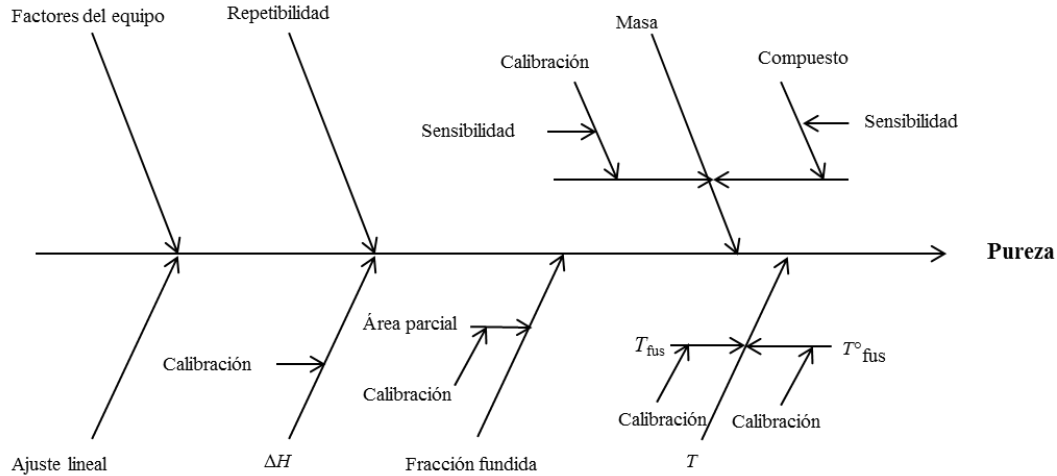
#### Referencias

- [1] OIML D 28 Conventional value of the result of weighing in air, International Organization of Legal Metrology, OIML (2004).
- [2] R. Michael, E. M. Winward, E. A. Butler, *Anal. Chem.* 49 (1977) 2126-2128

### Anexo 3

## «Incertidumbre de la pureza por DSC»

Las fuentes de incertidumbre en las mediciones de pureza por DSC se explican en la figura 1.



**Figura 1.** Diagrama causa efecto que muestra las fuentes de incertidumbre en la técnica DSC para las mediciones de pureza.

La incertidumbre estándar relativa para las mediciones de pureza puede ser expresada como la suma de las varianzas de [1]: la medición de entalpía  $u(\Delta_{fus}H)$ , de la masa molar  $u(M)$ , la fracción fundida  $u(F)$ , la medición de masa de la muestra  $u(m_{muestra})$ , la medición de masa del material calibrante, generalmente indio  $u(m_{In})$ , la medición de temperatura  $u(T)$  y un factor de corrección  $u(f)$ , es decir:

$$u_{rel}^2(x_b) = \left(\frac{u(\Delta_{fus}H)}{\Delta_{fus}H}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(F)}{F}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{muestra})}{m_{muestra}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{In})}{m_{In}}\right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T}\right)^2 + \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2 \quad (1)$$

La incertidumbre relativa  $u_{rel}(x_b)$  debe ser multiplicada por el valor de la impureza  $x_b$  para obtener la incertidumbre estándar  $u(x_b)$ .

La incertidumbre expandida  $U(x_b)$  se calcula multiplicando la incertidumbre estándar  $u(x_b)$  por un factor de cobertura  $k$  para el nivel de confianza requerido, generalmente 0.95. Para las mediciones por DSC se recomienda seguir una distribución  $t$ -student debido al número pequeño de datos  $n$  que generalmente se realizan, de tres a seis.

Para ejemplificar la determinación de pureza se tomarán las mediciones del 4,4'-dihidroxi difenil sulfuro

#### 1. Incertidumbre estándar relativa de la entalpía de fusión.

a) Corrección de la incertidumbre de la entalpía de fusión. De acuerdo a las especificaciones del fabricante el error en las mediciones calorimétricas de flujo de calor es  $\pm 1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , y como no se

especifica el nivel de confianza y se espera que todos los valores sean igualmente probables, se asume una distribución rectangular, por lo tanto la incertidumbre estándar  $u(Q_1)$  se calcula como:

$$u(Q_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0.577350 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \quad (1)$$

b) Dispersión de las mediciones de entalpía de fusión de indio. A partir de los  $n$  experimentos de fusión de indio, se debe calcular el valor medio de entalpía de fusión y su desviación estándar  $s$ . En la tabla 1 se muestran los experimentos de fusión de indio, a partir de los cuales se obtuvo el valor medio y la desviación estándar:

**Tabla 1.** Valores de fusión de indio obtenidos experimentalmente

Exp	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}h}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	Corrección/%
1	9.8000	30.49	431.17	3.49
2	5.7012	30.92	430.79	5.50
3	3.8620	28.14	429.89	8.04
4	4.8961	28.30	430.85	3.46
5	9.8004	28.40	430.45	5.96
Promedio	$6.8119 \pm 2.8047$	$29.25 \pm 1.34$	$430.63 \pm 0.49$	$5.29 \pm 1.91$

A partir del valor medio y la desviación estándar de  $h_{\text{fus}}$  se calcula la incertidumbre estándar como:

$$u(Q_2) = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.599266 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \quad (2)$$

Entonces la incertidumbre estándar de las mediciones de entalpía de fusión es calculada como sigue:

$$u(Q) = (u(Q_1)^2 + u(Q_2)^2)^{1/2} = (0.577350^2 + 0.599266^2)^{1/2} = 0.832137 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \quad (3)$$

Finalmente la incertidumbre relativa de las mediciones de entalpía de fusión se calcula como:

$$\frac{u(\Delta_{\text{fus}}h)}{\Delta_{\text{fus}}h} = \frac{0.832137 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}}{128.195853 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}} = \mathbf{0.006491} \quad (4)$$

## 2. Incertidumbre estándar relativa de la masa molar.

Para calcular esta incertidumbre se debe tomar en cuenta la fórmula molecular del compuesto (en este caso el 4,4'-dihidroxidifenil disulfuro  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ ) y las masas atómicas de los elementos que forman al compuesto con su respectiva incertidumbre. Las masa atómicas y su respectiva incertidumbre se toman de los valores reportados por la IUPAC 2013 [1], los cuales se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Incertidumbre de cada uno de los elementos y su contribución a la incertidumbre de la masa molar.

Elemento	Masa atómica	Incertidumbre <sup>a</sup>	Frecuencia en el compuesto	Contribución a la masa molar	Contribución a la incertidumbre <sup>b</sup>
C	12.0106	0.0010	12	144.1272	0.0084
H	1.007975	0.000135	10	10.079750	0.013393
O	15.99940	0.00370	2	31.99880	0.02313
N	14.00686	0.00043	0	0	0
S	32.0675	0.0085	1	32.0675	0.0265
Cl	35.4515	0.0055	0	0	0

<sup>a</sup>La masa atómica de cada elemento corresponde al valor medio del intervalo [a,b] reportado en las masas atómicas de la IUPAC 2013 [2] y la incertidumbre corresponde a la diferencia de límite superior del intervalo (b), y el límite inferior del intervalo (a) dividido por dos.

<sup>b</sup> La contribución a la incertidumbre de cada elemento fue calculada como el producto de: la incertidumbre de la masa atómica de cada elemento por su frecuencia en el compuesto, dividido por la contribución del elemento a la masa molar, todo ello por 100.

De acuerdo con la tabla 2, la masa molar del 4,4'-dihydroxidifenil sulfuro es 218.2733 g·mol<sup>-1</sup>. Finalmente la incertidumbre estándar se calcula como la raíz de la suma de los cuadrados de la última columna de la tabla 2.

$$u(M) = ((0.0084)^2 + (0.013393)^2 + (0.02313)^2 + (0.0265)^2)^{1/2} = 0.038542 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (5)$$

Finalmente la incertidumbre estándar relativa se calcula de acuerdo a la ecuación 6:

$$\frac{u(M)}{M} = \frac{0.038542 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{218.2733 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = \mathbf{0.000177} \quad (6)$$

### 3. Incertidumbre estándar relativa de la fracción fundida.

$F$  es la fracción fundida, es decir  $F = A_{\text{part}}/A_{\text{tot}}$ , donde  $A_{\text{part}}$  es el área parcial a la temperatura  $T$  y  $A_{\text{tot}}$  es el área total de la curva de fusión, sin embargo, se requiere un factor de corrección  $c$ , es decir,  $F = (A_{\text{part}} + c)/(A_{\text{tot}} + c)$ , el valor de  $c$  representa el valor del porcentaje de corrección del ajuste lineal del gráfico de  $1/F$  vs  $T$ . El valor de la corrección se calcula a partir del promedio de los  $n$  experimentos de fusión de indio; para los experimentos de indio realizados, el promedio de  $c$  fue de 5.29 %, con una incertidumbre estándar  $s$  de 1.91 %,  $n=5$ . Por lo tanto la incertidumbre estándar del factor de corrección  $c$  se calcula como:

$$u(c) = \frac{s}{\sqrt{n}} = 0.85 \quad (7)$$

Y la incertidumbre estándar relativade la fracción fundida se calcula como dos veces la incertidumbre de la corrección  $u(c)$ , ya que es una corrección para el área parcial y otra corrección para el área total, es decir:

$$\left(\frac{u(F)}{F}\right)^2 = \left(\frac{u(A_{\text{part}})}{A_{\text{part}}}\right)^2 + \left(\frac{u(A_{\text{tot}})}{A_{\text{tot}}}\right)^2 \approx \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 \quad (8)$$

$$\left(\frac{u(F)}{F}\right)^2 = 2 \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 = 2 \cdot (0.16068)^2 = 0.05163 \quad (9)$$

$$\left(\frac{u(F)}{F}\right) = 0.227237 \quad (10)$$

#### 4. Incertidumbre estándar relativa de la temperatura.

a) Corrección de la incertidumbre de la temperatura. De acuerdo a las especificaciones del fabricante el error en las mediciones calorimétricas de flujo de calor es  $\pm 0.1$  K, y como no se especifica el nivel de confianza y se espera que todos los valores sean igualmente probables, se asume una distribución rectangular, por lo tanto la incertidumbre estándar  $u(T_1)$  se calcula como:

$$u(T_1) = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.057735 \text{ K} \quad (11)$$

b) Dispersión de las mediciones con indio. De acuerdo a los datos de la tabla 1, a partir del valor medio y la desviación estándar de  $T_{\text{fus}}$  se calcula la incertidumbre estándar como:

$$u(T_2) = \frac{0.49}{\sqrt{5}} = 0.219135 \text{ K} \quad (12)$$

c) Dispersión de las mediciones del compuesto 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro. Es necesario tomar en cuenta la dispersión de las mediciones de temperatura del compuesto. Los datos de masa, pureza, temperatura y entalpía de fusión y la corrección lineal de cada experimento (junto con la desviación estándar asociada) de dicho compuesto se presentan en la tabla 3.

**Tabla 3.** Datos de fusión del 4,4'-difenil disulfuro obtenidos por DSC.

Experimento	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}h}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	Pureza
1	2.4455	151.69	425.7	0.9986
2	1.8933	154.62	425.5	0.9987
3	1.9936	153.11	425.5	0.9985
4	1.4148	155.17	425.4	0.9980
		$153.65 \pm 1.57^b$	$425.5 \pm 0.3^b$	$0.9985 \pm 0.0003$

A partir del dato del valor medio de temperatura de fusión y su desviación estándar  $s$ , se calcula la incertidumbre estándar como:

$$u(T_3) = \frac{0.1}{\sqrt{4}} = 0.05 \text{ K} \quad (13)$$

Por lo tanto la incertidumbre estándar de las mediciones de temperatura se calcula como:

$$u(T) = (u(T_1)^2 + u(T_2)^2 + u(T_3)^2)^{1/2} = (0.057735^2 + 0.219135^2 + 0.065^2)^{1/2} = 0.232064 \text{ K} \quad (14)$$

Finalmente la incertidumbre relativa de las mediciones de temperatura se calcula como:

$$\frac{u(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}} = \frac{0.232064}{425.5} = \mathbf{0.000545} \quad (15)$$

#### 5. Incertidumbre estándar relativa de la masa de indio.

a) Corrección de la incertidumbre de la masa. De acuerdo a las especificaciones del fabricante el error en las mediciones calorimétricas de flujo de calor es  $\pm 0.0001$  mg, y como no se especifica el nivel de confianza y se espera que todos los valores sean igualmente probables, se asume una distribución rectangular, por lo tanto la incertidumbre estándar  $u(m_1)$  se calcula como:

$$u(m_1) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.000058 \text{ mg} \quad (16)$$

b) Dispersión de las mediciones con indio. De acuerdo a los datos de la tabla 1, a partir del valor medio y la desviación estándar de la masa se calcula la incertidumbre estándar como:

$$u(m_2) = \frac{2.8047}{\sqrt{5}} = 1.254300 \text{ mg} \quad (17)$$

Por lo tanto la incertidumbre estándar de las mediciones de masa de indio se calcula como:

$$u(T) = (u(m_1)^2 + u(m_2)^2)^{1/2} = (0.000058^2 + 1.254300^2)^{1/2} = 1.254300 \quad (18)$$

Finalmente la incertidumbre relativa de las mediciones de masa de indio se calcula como:

$$\frac{u(m_{\text{In}})}{m_{\text{In}}} = \frac{1.254300}{6.8119} = \mathbf{0.184134} \quad (19)$$

#### 6. Incertidumbre estándar relativa de la masa de compuesto.

a) Se toma en cuenta la precisión para las mediciones de temperatura como se hizo para indio, es decir, se considera  $u(m_1) = 0.000058$  mg.

b) Dispersión de las mediciones del compuesto 4,4'-dihidroxidifenil sulfuro. Es necesario tomar en cuenta la dispersión de las mediciones de masa del compuesto y su desviación estándar  $s$  los cuales se presentan en la tabla 3.

$$u(m_3) = \frac{0.4228}{\sqrt{4}} = 0.211400 \text{ mg} \quad (20)$$

Por lo tanto la incertidumbre estándar de las mediciones de masa de la muestra se calcula como:

$$u(T) = (u(m_1)^2 + u(m_2)^2)^{1/2} = (0.000058^2 + 0.211400^2)^{1/2} = 0.211400 \quad (21)$$

Finalmente la incertidumbre relativa de las mediciones de masa del compuesto se calcula como:

$$\frac{u(m_{\text{muestra}})}{m_{\text{muestra}}} = \frac{0.211400}{1.9368} = \mathbf{0.109149} \quad (22)$$

#### 7. Incertidumbre estándar relativa de la masa de compuesto.

Finalmente se debe considerar la dispersión de las mediciones de pureza del compuesto estudiado, estos datos se muestran en la tabla 3. La incertidumbre de la pureza  $u(x)$  es calculada con la ecuación 23:

$$u(x) = \frac{s}{\sqrt{n}} \frac{0.0003}{\sqrt{4}} = 0.0002 \quad (23)$$

Finalmente la incertidumbre relativa de las mediciones de pureza del compuesto se calcula con la ecuación 24:

$$\frac{u(x)}{x} = \frac{0.0002}{0.9985} = \mathbf{0.0002} \quad (24)$$

De acuerdo a la ecuación 1, la incertidumbre relativa es:

$$u_{rel}^2(x_b) = \left(\frac{u(\Delta_{fus}H)}{\Delta_{fus}H}\right)^2 + \left(\frac{u(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u(F)}{F}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{muestra}})}{m_{\text{muestra}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{In})}{m_{In}}\right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T}\right)^2 + \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2 \quad (1)$$

$$u_{rel}^2(x_b) = 0.006491^2 + 0.000177^2 + 0.0227237^2 + 0.184134^2 + 0.109149 + 0.000545^2 + 0.0002^2 \quad (25)$$

$$u_{rel}(x_b) = 0.389039 \quad (26)$$

La incertidumbre estándar combinada es calculada como:

$$u_{comb}(x_b) = 0.389039(1 - x_a) \quad (27)$$

Donde  $x_a$ , es la fracción molar del componente mayoritario (4,4'-dihidroxidifenil sulfuro)

$$u_{comb}(x_b) = 0.0006 \quad (28)$$

Como  $x_a + x_b = 1$ , Y la incertidumbre combinada de la impureza  $b$  es equivalente a la incertidumbre del componente mayoritario  $u_{comb}(x_a)$ .

Finalmente, la incertidumbre expandida  $U(x_a)$  es calculada como

$$U(x_a) = k \cdot u(x_a) \quad (29)$$

Donde  $k$  fue elegida para una distribución  $t$ -student para un nivel de confianza de 0.95, donde los grados de libertad corresponden al número de términos que contribuyen de acuerdo a la ecuación 1 menos uno, es decir, el número de grados de libertad es seis, y para una distribución  $t$ -student, el valor de  $k$  es 3.18 [2]. Por lo tanto la incertidumbre expandida se expresa como en la ecuación 30:

$$U(x_a) = 3.18 \cdot 0.0006 = 0.0019 \quad (30)$$

Por lo tanto, el valor de pureza del 4,4'-dihidroxi-difenil sulfuro se expresa como  $0.9985 \pm 0.0015$  donde 0.9985 es el valor promedio de cuatro experimentos y 0.0015 es la incertidumbre expandida para un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura 2.45 para una distribución  $t$ -student.

#### Referencias

- [1] G. Jia-Min, D. Li-Xia, H. Chang-Qin, *Thermochim. Acta* 525 (2011) 1-8.
- [2] 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, *Pure Appl. Chem.* 88 (2016) 265-291.
- [3] B. N. Taylor, C. E. Kuyatt, *Guidelines for evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*, NIST Technical Note 1297 1994 Edition.

## Anexo 4

### «Incertidumbres de las mediciones termogravimétricas»

#### Cálculo de la incertidumbre de la entalpía de sublimación y/o vaporización a la temperatura media experimental para una serie experimental

La incertidumbre de la entalpía de sublimación y/o sublimación para un experimento corresponde a la incertidumbre estándar  $u$ , la cual se calcula a partir de la incertidumbre de la pendiente de la línea recta  $\sigma_b$  (la cual surge al graficar  $\ln(dm/dt \cdot T)$  vs  $1/T$ ) como se muestra a continuación:

a) La incertidumbre de la pendiente  $\sigma_b$  y la incertidumbre de la ordenada al origen  $\sigma_a$  son calculadas aplicando las ecuaciones 1 y 2 respectivamente [1]:

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{N \cdot s^2}{\Delta}} \quad (1)$$

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{s^2 \sum_i x_i^2}{\Delta}} \quad (2)$$

Donde  $N$  es el número total de datos,  $x_i$  es el valor de la  $i$ ésima variable independiente. Los valores de  $s^2$  y  $\Delta$  pueden calcularse como en las ecuaciones 3 y 4 respectivamente.

$$s^2 = \frac{1}{N-2} \sum_i (y_i - a - bx_i)^2 \quad (3)$$

$$\Delta = N \sum_i x_i^2 - \left( \sum_i x_i \right)^2 \quad (4)$$

Donde  $y_i$  es el valor de la  $i$ ésima variable dependiente,  $a$  es el valor de la ordena al origen y  $b$  es el valor de la pendiente.

Por ejemplo, considérese la serie experimental 1 de antraceno, analizado bajo condiciones dinámicas (tabla 1).

**Tabla 1.** Detalle de los cálculos de la incertidumbre de la pendiente y la ordenada al origen para la serie experimental 1 de antraceno.

$x_i$	$y_i$		
$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$	$(y_i - a - bx_i)^2$	$x_i^2$
2.632	-16.531	4.795E-03	6.925
2.618	-16.235	3.696E-03	6.853
2.604	-16.149	2.915E-04	6.782
2.591	-15.947	5.288E-04	6.712
2.577	-15.803	3.505E-05	6.643
2.564	-15.637	1.816E-04	6.575
2.551	-15.478	2.367E-04	6.508
2.538	-15.345	5.944E-05	6.442
2.525	-15.176	5.554E-05	6.377
2.513	-15.059	8.008E-04	6.313
2.500	-14.883	1.338E-05	6.250
$(\sum x_i)^2 = 795.948$		$\sum (y_i - a - bx_i)^2 = 1.069E-02$	$\sum x_i^2 = 72.378$

Un gráfico de  $\ln(dm/dt \cdot T)$  vs  $(1/T)$  genera la ecuación de línea recta (6):

$$\ln(dm/dt \cdot T) = 15.2 - 12020.3/T \quad (6)$$

Aplicando las ecuaciones 1-4, se obtienen los datos:

$$s^2 = 0.001188$$

$$\Delta = 0.209451$$

$$\sigma_b/R = 250.0 \cdot 10^{-3}$$

$$\sigma_a = 0.6407$$

Finalmente, la incertidumbre combinada  $u_{comb}$ , se calcula con la ecuación 7:

$$u_{comb} = ((2.1)^2 + (0.1)^2 + (1 \times 10^{-10})^2)^{1/2} \quad (7)$$

$$u_{comb} = 2.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Cálculo del promedio ponderado de la entalpía de sublimación y/o vaporización a la temperatura media experimental para $N$ series experimentales y su incertidumbre asociada

En las determinaciones termogravimétricas se obtienen  $N$  series experimentales, en cada una ellas se obtiene un valor de entalpía de sublimación o vaporización  $x_i$  el cual tiene asociado una

incertidumbre  $u_{comb,i}$ . Y debido a que cada entalpía de sublimación tiene una incertidumbre diferente, Bevington y Robinson [1] sugieren que no todos los valores contribuyen en la misma medida con el valor promedio, sino que pesan más aquellos que tiene una incertidumbre más baja, por lo tanto, es necesario calcular el promedio ponderado  $\bar{\mu}_w$  el cual es calculado con la ecuación 8, y la incertidumbre asociada  $\bar{u}_{comb}$  es calculada con la ecuación 9.

$$\bar{\mu}_w = \langle \Delta_{cr,i}^g H_m \rangle = \frac{\sum_i \left( \frac{x_i}{u_{comb,i}^2} \right)}{\sum_i \left( \frac{1}{u_{comb,i}^2} \right)} \quad (8)$$

$$\bar{u}_{comb} = \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{\sum_i \left( \frac{1}{u_{comb,i}^2} \right)}} \quad (9)$$

Finalmente, a partir de  $\bar{u}_{comb}$  se calcula la incertidumbre expandida  $U = k \cdot \bar{u}_{comb}$ , donde  $k$  es el factor de cobertura, el cual, depende del tipo de distribución estadística a la cual se haga referencia. Este factor de cobertura tiene asociada un nivel de confianza, generalmente es 0.95. En el caso de las mediciones experimentales se asume una distribución  $t$ -student, donde el número de grados de libertad (gl) se calculan por medio de la ecuación 10:

$$gl = N + 2 - 1 \quad (10)$$

Donde  $N$  es el número de series experimentales, el número 2 se debe a son los grados libertad debidos a las medición de la masa y la temperatura.

Considérese por ejemplo, los valores experimentales de los datos de entalpía de sublimación obtenidos para el antraceno y su respectiva incertidumbre combinada representados en la tabla 2:

**Tabla 2.** Detalle de los cálculos del promedio ponderado y de la incertidumbre asociada para las series experimentales de antraceno.

	$x_i$	$u_{comb,i}$	$u_{comb,i}^2$	$x_i/u_{comb,i}^2$	$1/u_{comb,i}^2$
Exp 1	99.9	2.1	4.41	22.65	0.23

Exp 2	98.6	0.8	0.64	154.06	1.56
Exp 3	99.1	2.5	6.25	15.86	0.16
$\Sigma(x_i/u_{comb,i}^2)=$				192.57	$\Sigma(1/u_{comb,i}^2)=$ 1.95

$$\bar{\mu}_w = \langle \Delta_{cr,l}^g H_m \rangle = \frac{192.57}{1.95} 98.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (11)$$

$$\bar{u}_{comb} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{1.95}} = 1.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (12)$$

Finalmente la incertidumbre expandida  $U$  para un nivel de confianza de 0.95 para una distribución t-student, para 4 grados de libertad, tiene asociada un factor de cobertura  $k = 2.78$ . Por lo tanto, la incertidumbre expandida queda como:

$$U=(2.78 \cdot 1.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (13)$$

$$U=3.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (14)$$

De esta manera, el valor final de entalpía de sublimación de antraceno a la temperatura media experimental se expresa como:

$$\langle \Delta_{cr,l}^g H_m \rangle = 98.8 \pm 3.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- a) La incertidumbre de la temperatura  $u(T)$  es obtenida a partir de la precisión del equipo, en el caso del equipo TGA Q500,  $u(T) = 0.1 \text{ K}$ .
- b) La incertidumbre de la masa  $u(m)$  es obtenida a partir de la precisión del equipo, en el caso del equipo TGA Q500,  $u(m) = 1 \cdot 10^{-10} \text{ Kg}$ .

Por lo tanto, la incertidumbre estándar  $u$  para un experimento corresponde a la incertidumbre combinada  $u_{comb}$ , es calculada como la raíz cuadrada de la suma de las varianzas de:  $\sigma_b$ ,  $u(m)$  y  $u(T)$ . es decir [2]:

$$u_{comb} = \sqrt{(\sigma_b)^2 + (u(T))^2 + (u(m))^2} \quad (5)$$

#### Referencias

- [1] P. R. Bevington, D. K. Robinson, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, 3rd ed. McGraw-Hill Higher Education, New York, 2003.

[2] R. D. Chirico, M. Frenkel, V. Diky, K. N. Marsh, R. C. Wilhoit, J. Chem. Eng. Data 48 (2003) 1344-1359.

## Anexo 5

### «Cálculo de la integral de capacidad calorífica de la fase gaseosa»

De acuerdo a la mecánica estadística, dada la función de partición del ensamble canónico,  $Q$ , la capacidad calorífica puede ser expresada como en la ecuación 1:

$$C_p = NkT \frac{\partial^2}{\partial T^2} (T \ln Q) + R \quad (1)$$

Considerando solo las contribuciones de los movimientos translacional, rotacional y vibracional de la capacidad calorífica  $C_p$ , (ecuación 2) y usando los modelos del rotor rígido y el oscilador armónico [1], se tiene la ecuación 3:

$$C_p = C_{p,\text{tras}} + C_{p,\text{rot}} + C_{p,\text{vib}} \quad (2)$$

$$C_p = \frac{5}{2} R + \frac{3}{2} R + R \sum_{i=1} \left( \frac{h \nu_i}{kT} \right)^2 \frac{\text{Exp}\left(-\frac{h \nu_i}{kT}\right)}{\left(1 - \text{Exp}\left(-\frac{h \nu_i}{kT}\right)\right)^2} \quad (3)$$

Donde la sumatoria en el último término considera todas las frecuencias vibracionales moleculares. Por lo tanto, si consideramos la ecuación 3 para calcular la integral de la ecuación 4 desde  $T_1$  hasta  $T_2$ , se obtiene la ecuación 5:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (4)$$

$$\Delta H = 4R(T_2 - T_1) + \frac{R}{2} \sum_{i=1} \frac{h \nu_i}{k} \left[ \coth\left(\frac{h \nu_i}{2k T_2}\right) - \coth\left(\frac{h \nu_i}{2k T_1}\right) \right] \quad (5)$$

#### Referencias

- [1] K. K. Irikura, Computational Thermochemistry: Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics; K.K.; Frurip, D. J., Eds.; American Chemical Society, 1998.