



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ciencias Químicas  
Posgrado en Ciencias Químicas

## «Termoquímica molecular de compuestos derivados del benceno: nitrilos de arilo y benzodioxanos »

### TESIS

Para obtener el grado de:  
Doctor en Ciencias Químicas

Área:  
Fisicoquímica

Presenta: M. C. Juan Rodríguez Santiago

Director de tesis:  
Dr. Henoc Flores Segura

Co-directora de tesis:  
Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez



## Índice

1.	Objetivos .....	12
1.1	Objetivo general.....	12
1.2	Objetivo específicos.....	12
2.	Antecedentes.....	13
2.1	Calorimetría diferencial de barrido (D.S.C).....	16
2.1.1	D.S.C de flujo de calor.....	17
2.1.2	Calibración del calorímetro diferencial de barrido.....	18
2.2	Determinación de la pureza por calorimetría diferencial de barrido.....	18
2.2.1	Diagrama eutéctico simple.....	23
2.3	Determinación de las capacidades caloríficas.....	25
2.4	Presiones de vapor y análisis termogravimétrico.....	28
2.4.1	Teoría cinética de los gases y la ecuación de Langmuir.....	28
2.4.2	Análisis termogravimétrico.....	32
2.4.3	Calibración del analizador termogravimétrico.....	33
2.5	Calorimetría de combustión.....	34
2.5.1	Termograma de combustión.....	37
2.5.2	Corrección al estado estándar.....	38
3.	Desarrollo experimental.....	43
3.1	Purificación de los compuestos de estudio.....	43
3.2	Calorimetría diferencial de barrido.....	43
3.2.1	Calibración.....	43
3.2.2	Pureza, temperatura y entalpía de fusión.....	44
3.2.3	Capacidad calorífica.....	45
3.3	Estimación de las presiones de vapor por análisis termogravimétrico.....	46
3.3.1	Sustancias de calibración y validación.....	47
3.4	Calorimetría de combustión.....	49
3.4.1	Calibración del calorímetro de combustión.....	49
3.4.2	Experimentos de combustión de los compuestos estudiados.....	49
3.4.3	Energía de combustión.....	50
4.	Resultados y discusión.....	53
4.1	Calorimetría diferencial de barrido.....	53
4.1.1	Calibración.....	53
4.1.2	Pureza y propiedades de fusión.....	54
4.1.3	Capacidades caloríficas de la fase cristalina.....	61
4.2	Análisis termogravimétrico.....	67

4.2.1	Calibración del analizador termogravimétrico.....	67
4.2.2	Constantes de calibración $k$ .....	69
4.2.3	Presiones de vapor.....	74
4.2.4	Entalpías y entropías de cambio de fase.....	84
4.3	Datos de combustión y entalpías de formación de la fase cristalina.....	92
4.3.1	Calibración.....	92
4.3.2	Energías de combustión y entalpías de formación de la fase condensada.....	93
4.3.3	Entalpía de formación gaseosa.....	97
5.	Conclusiones.....	101
6.	Anexos.....	103
6.1	Anexo 1: Incertidumbre de las mediciones por D.S.C.....	103
6.2	Anexo 2: Cálculo de la incertidumbre en la ecuación de una línea recta.....	104
6.3	Anexo 3: Ecuación de Gibbs-Helmholtz.....	105
6.4	Anexo 3: Definición de rapidez de calentamiento.....	107
6.5	Anexo 4: Diferencial de tiempo en términos de temperatura.....	107
6.6	Anexo 5: Función de distribución de velocidades.....	108
6.7	Anexo 6: Derivación de la velocidad media.....	111
6.8	Anexo 7: Cálculo de la entropía estándar.....	113
7.	Bibliografía.....	119

## Índice de Figuras

Figura 1. Estructura del benceno. ....	13
Figura 2. 1,4-Benzodioxano. ....	13
Figura 3. Benzonitrilo. ....	14
Figura 4. Estructura molecular de los derivados del benzonitrilo. ....	14
Figura 5. Estructura molecular de los derivados del 1,4-benzodioxano. ....	15
Figura 6. Esquema general para la determinación de la entalpía de formación gaseosa. ....	16
Figura 7. Esquema general de un calorímetro de flujo de calor. ....	17
Figura 8. Diagrama eutéctico simple. ....	24
Figura 9. a) Analizador termogravimétrico-Q500 utilizado en esta investigación. b) Acercamiento del intercambiador de calor, el termopar y el crisol. ....	33
Figura 10. Esquema general interno de pesaje de un TGA-Q500 de doble haz. ....	33
Figura 11. Pesas de 100 mg y 1 g utilizadas para la calibración en masa. ....	34
Figura 12. Esquema del calorímetro de combustión de bomba estática. ....	36
Figura 13. Termograma de una reacción de combustión. ....	37
Figura 14. Trayectorias teóricas propuestas para determinar el valor de $\Delta_c U^\circ$ . ....	40
Figura 15. Calorímetro Diferencial de Barrido - Q2000 de TA Instruments. ....	44
Figura 16. Gráfica de línea recta de $p$ vs $v$ . ....	46
Figura 17. Esquema metodológico general para la obtención de presiones de vapor mediante termogravimetría. ....	46
Figura 18. Compuestos e intervalos de temperatura para la determinación de las constantes $k$ . ....	47
Figura 19. Aplicación de las constantes $k$ para ácido benzoico y antraceno en la estimación de presiones de vapor. ....	48
Figura 21. Picos de fusión de los calibrantes utilizados para el equipo D.S.C Q-2000. ....	53
Figura 22. Termogramas de fusión obtenidos mediante DSC para los derivados del benzonitrilo. ....	55
Figura 23. Termogramas de fusión obtenidos mediante DSC para los derivados del 1,4-benzodioxano. ....	55
Figura 24. Gráfica de $C_{p,m}$ en función de la temperatura de los derivados del benzonitrilo. ....	65
Figura 25. Gráfica de $C_{p,m}$ en función de la temperatura de los derivados 1,4-benzodioxano. ....	66
Figura 26. Variación aparente de masa y su tasa de cambio en función de la temperatura para alumel y níquel cerca de sus puntos de Curie. ....	67
Figura 27. Perfil termogravimétrico de la descomposición del oxalato de calcio monohidratado. ....	68
Figura 28. Perfil termogravimétrico del ácido benzoico obtenido por TGA isotérmico. ....	69

Figura 29. Gráfica de $p$ vs $v$ , para obtener $k_{a,benzoico}$ . Datos de Experimentos 1 (●), 2 (▲), 3 (■), y 4 (◆).....	71
Figura 30. Perfil termogravimétrico del antraceno obtenido por TGA isotérmico. ....	72
Figura 31. Gráfica de $p$ vs $v$ , Para Obtener $k_{antraceno}$ . Datos de Experimentos 1 (●), 2 (▲), 3 (■), y 4 (◆).....	74
Figura 32. Comparación de las presiones de vapor del pireno en función de la temperatura: resultados de este trabajo versus datos reportados por otros autores: ◇Oja & Subberg [101], □ Malaspina <i>et al.</i> [102], △ Sasse <i>et al.</i> [103], * Goldfarb & Subberg [104]......	75
Figura 33. Comparación de las presiones de vapor del fenantreno en función de la temperatura: resultados de este trabajo versus datos reportados por otros autores: ◇Oja & Subberg [101], □ Fonseca <i>et al.</i> [105], * Ribeiro & Monte , △ de Kruiff , ◇Ruzicka <i>et al.</i> [106]. ....	76
Figura 34. Termograma del porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura del metil $p$ -cianobenzoato mediante TGA en régimen isotérmico. ....	77
Figura 35. Termograma del porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura del $p$ -acetilbenzocitrilo mediante TGA en régimen isotérmico. ....	77
Figura 36. Termograma del porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura del $p$ -metoxibenzocitrilo mediante TGA en régimen isotérmico. ....	78
Figura 37. Comparación de las presiones de vapor obtenidas utilizando $k_{antraceno}$ vs las obtenidas mediante efusión de Knudsen. ....	78
Figura 38. Comparación de las presiones de vapor. Los símbolos ○ representan las presiones obtenidas en este trabajo utilizando la constante del ácido benzoico, mientras que los símbolos ● corresponden a los valores reportados por Almeida & Monte [61] utilizando el método de efusión de Knudsen. ....	80
Figura 39. Gráficos de presión de vapor en función de la temperatura para todos los derivados del benzocitrilo estudiados. Los símbolos ●, ▲, ■, ◆, corresponden a los experimentos 1, 2, 3, y 4 del $p$ -acetilbenzocitrilo respectivamente. Los símbolos ○, △, □ y ◇ corresponden a los experimentos 1, 2, 3 y 4 del $p$ -metoxibenzocitrilo respectivamente. Además, los símbolos *, †, - y × corresponden a las series 1,2, 3 y 4 del metil- $p$ -cianobenzoato de metilo, respectivamente. ....	82
Figura 40. Gráficos de presión de vapor en función de la temperatura para todos los derivados del 1,4-benzodioxano. Los símbolos ●, ▲, ■, ◆, corresponden a los experimentos 1, 2, 3, y 4 del 6-nitro-1,4-benzodioxano respectivamente. Los símbolos ○, △, □ y ◇ corresponden a los experimentos 1, 2, 3 y 4 del 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico respectivamente.....	84
Figura 41. Gráfica del $\ln p_{vap}$ vs $T^{-1}$ . Los símbolos ○ representan los valores obtenidos en este trabajo, mientras que los símbolos ● corresponden a los valores reportados por Almeida & Monte [61] utilizando el método de efusión de Knudsen.....	85

Figura 42. Gráfica del  $\ln p_{\text{vap}}$  vs  $T^{-1}$ . Los símbolos ●, ▲, ■, ◆, corresponden a los experimentos 1, 2, 5, y 4 del *p*-acetilbenzocitrilo respectivamente. Los símbolos ○, △, □ y ◇ corresponden a los experimentos 1, 2, 3 y 4 del *p*-metoxibenzocitrilo respectivamente. Además, los símbolos ✱, †, - y × corresponden a las series 1,2, 3 y 4 del metil-*p*-cianobenzoato de metilo, respectivamente..... 86

Figura 43. Gráfica del  $\ln p_{\text{vap}}$  vs  $T^{-1}$ . Los símbolos ●, ▲, ■, ◆, corresponden a los experimentos 1, 2, 5, y 4 del 6-nitro-1,4-benzodioxano respectivamente. Los símbolos ○, △, □ y ◇ corresponden a los experimentos 1, 2, 3 y 4 del 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico respectivamente. Además, los símbolos †, - y × corresponden a los experimentos 1,2 y 3pireno, respectivamente, y finalmente. Los símbolos ●, ▲, -, corresponden a los experimentos 1, 2 y 3 del fenantreno..... 88

Figura 44. Gráfica de las entalpías de formación en fase gaseosa en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para Metil *p*-hidroxibenzoato, Metil *p*-metoxibenzoato, Metil *p*-nitrobenzoato, Metil *p*-cianobenzoato, *p*-Acetilbenzocitrilo, *p*-Hidroxicetofenona, *p*-Metoxicetofenona, *p*-Nitrocetofenona, *p*-Metoxibenzocitrilo, *p*-Metoxifenol y 1,4-Dimetoxibenceno. .... 99

## Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas de los compuestos y materiales en el proceso de combustión y los parámetros a $p^\circ = 0.1$ MPa.....	51
Tabla 2. Datos de energía de transición y fusión, y temperaturas de transición, punto triple y fusión de materiales de calibración obtenidos para la calibración del DSC Q-2000.....	54
Tabla 3. Purezas, temperaturas de fusión, y entalpías y entropías molares de fusión de pireno y fenantreno, determinadas mediante DSC a $p^\circ = 0.1$ MPa.....	56
Tabla 4. Pureza, temperatura, entalpía y entropía molar de fusión para el metil <i>p</i> -cianobenzoato, <i>p</i> -acetilbenzonitrilo y <i>p</i> -metoxibenzonitrilo a partir de determinaciones por DSC, a $p^\circ = 0.1$ MPa.....	57
Tabla 5. Purezas, temperaturas de fusión, y entalpías y entropías molares de fusión para los derivados del 1,4-benzodioxano, determinadas mediante DSC a $p^\circ = 0.1$ MPa. ....	59
Tabla 6. Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ = 0.1$ MPa) de la fase cristalina del metil- <i>p</i> -cianobenzoato.....	61
Tabla 7. Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ = 0.1$ MPa) de la fase cristalina del <i>p</i> -acetilbenzonitrilo.....	62
Tabla 8. Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ = 0.1$ MPa) de la Fase Cristalina del <i>p</i> -metoxibenzonitrilo.....	62
Tabla 9. Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ = 0.1$ MPa) de la fase cristalina del 6-nitro-1,4-benzodioxano. ....	63
Tabla 10. Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ = 0.1$ MPa) de la fase cristalina del 1,4-ácido carboxílico-5-ácido carboxílico. ....	64
Tabla 11. Ecuaciones de las capacidades caloríficas en fase cristalina en función de la temperatura para metil <i>p</i> -cianobenzoato, <i>p</i> -acetilbenzonitrilo y <i>p</i> -metoxibenzonitrilo. ....	66
Tabla 12. Comparación de los puntos de Curie observados en la calibración con los reportados por Wang <i>et al.</i> [97].....	68
Tabla 13. Serie de datos experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) a cada temperatura $T$ , cálculo del coeficiente $\nu$ y la presión de vapor $p$ (datos tomados de Monte <i>et al.</i> ) del ácido benzoico para la determinación de la constante de vaporización " $k_{a,\text{benzoico}}$ ", en el intervalo de temperatura de (313.15 - 340.65) K. ....	70
Tabla 14. Serie de datos experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) a cada temperatura $T$ , cálculo del coeficiente $\nu$ y la presión de vapor $p$ del antraceno para la determinación de la constante de vaporización " $k_{\text{antraceno}}$ ", en el rango de temperatura de (338.15 – 373.15) K.....	72
Tabla 15. Valores experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) para cada temperatura ( $T$ ) a lo largo del tiempo ( $t$ ), cálculo del coeficiente ( $\nu$ ) y presión de vapor para el pireno y fenantreno.....	74

Tabla 16. Valores experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) para cada temperatura ( $T$ ) a lo largo del tiempo ( $t$ ), cálculo del coeficiente ( $v$ ) y presión de vapor para el metil <i>p</i> -cianobenzoato, <i>p</i> -acetilbenzoniitrilo y <i>p</i> -metoxibenzoniitrilo. ....	80
Tabla 17. Valores experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) para cada temperatura ( $T$ ) a lo largo del tiempo ( $t$ ), cálculo del coeficiente ( $v$ ) y presión de vapor para el 6-nitro-1,4-benzodioxano y el 1,4-benzoioxano-5-ácido caroxílico. ....	83
Tabla 18. Resultados experimentales de los derivados del benzoniitrilo. “ <i>a</i> ” y “ <i>b</i> ” son los coeficientes de la ecuación de Clausius-Clapeyron. $T_{med}$ es la temperatura promedio experimental, $p$ es la presión de vapor, $\Delta_{sub}H$ es la entalpía de sublimación, y $\Delta_{sub}S$ es la entropía de sublimación.....	87
Tabla 19. Resultados experimentales de pireno, fenantreno, 6-nitro-1,4-benzodioxano y 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico. “ <i>a</i> ” y “ <i>b</i> ” son los coeficientes de la ecuación de Clausius-Clapeyron. $T_{med}$ es la temperatura promedio experimental, $p$ es la presión de vapor, $\Delta_{sub}H$ es la entalpía de sublimación, y $\Delta_{sub}S$ es la entropía de sublimación del pireno y fenantreno	88
Tabla 20. Temperatura, presión de vapor, entropía y entalpía de sublimación a la temperatura media experimental que son necesarias para calcular la entropía y entalpía molar de sublimación a $T = 298.15$ K.....	90
Tabla 21. Entalpías molares, entropías y energías de Gibbs de sublimación a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.....	91
Tabla 22. Los datos de calibración de la combustión para ácido benzoico a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa. ....	93
Tabla 23. Resultados de los experimentos de combustión del metil- <i>p</i> -cianobenzoato a $T=298.15$ K y $p^\circ=0.1$ Mpa. ....	94
Tabla 24. Resultados de los experimentos de combustión <i>p</i> -acetilbenzoniitrilo a $T=298.15$ K y $p^\circ=0.1$ Mpa.....	95
Tabla 25. Resultados de los experimentos de combustión <i>p</i> -metoxibenzoniitrilo a $T=298.15$ K y $p^\circ=0.1$ Mpa.....	95
Tabla 26. Valores individuales de la energía de combustión para derivados del benzoniitrilo a $p^\circ= 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K. ....	96
Tabla 27. Energías de combustión y entalpías estándar de combustión y de formación de los derivados del benzoniitrilo a $p^\circ= 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K. ....	97
Tabla 28. Resumen final de los datos de los derivados del benzoniitrilo; entalpía de formación en fase cristalina, entalpía de sublimación y entalpía de formación en fase gaseosa a $T = 298.15$ K.....	97

## Introducción.

La termoquímica, es una rama clave de la fisicoquímica, que se centra en el estudio de los cambios energéticos asociados a las reacciones químicas y los cambios de estado. Desde sus inicios con los trabajos de Antoine Lavoisier y Pierre-Simon Laplace en el siglo XVIII, ha sido fundamental para el desarrollo de la ciencia, explicando cómo el calor y la energía interactúan con la materia. Estos pioneros sentaron las bases de lo que hoy conocemos como la ley de la conservación de la energía, un principio esencial para la química y la física modernas. A medida que la ciencia ha avanzado, la termoquímica se ha expandido para abarcar no solo los fenómenos macroscópicos, sino también las interacciones a nivel molecular, permitiendo establecer conexiones entre la energía y las estructuras moleculares. Un aspecto crucial dentro de la termoquímica es el estudio de las transiciones de fase, como la fusión y la sublimación, que dependen de propiedades moleculares y energéticas específicas. La energía de fusión, por ejemplo, es una propiedad clave que mide la cantidad de energía necesaria para convertir un sólido en líquido a una temperatura determinada. Esta energía está profundamente influenciada por la estructura molecular, las interacciones intermoleculares y la organización de los átomos en el sólido. De igual forma, la presión de vapor y la entalpía de sublimación juegan un papel central en la descripción del paso de una sustancia de estado sólido a gas. Comprender cómo estas propiedades se correlacionan con la estructura molecular es fundamental para una amplia gama de aplicaciones industriales y científicas [1]. En este sentido, la calorimetría es una técnica esencial para medir los cambios de energía durante los procesos de fusión, sublimación y reacciones químicas. A través de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), se puede obtener información sobre la entalpía de fusión de un compuesto, que es crucial para comprender su comportamiento térmico. Por otro lado, técnicas como el análisis termogravimétrico (TGA) permiten analizar la pérdida de masa en función del tiempo y la temperatura, proporcionando datos sobre la estabilidad térmica.

En este trabajo, se emplea un enfoque experimental basado en análisis calorimétrico para investigar las propiedades energéticas de una serie de compuestos orgánicos: 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico, 1,4-benzodioxano-6-ácido carboxílico, 6-nitro-1,4-benzodioxano, metil-*p*-cianobenzoato, *p*-acetilbenzoniitrilo y *p*-metoxibenzoniitrilo. Mediante este análisis, se determinarán temperaturas y entalpías de fusión, entalpías de sublimación y los cambios de energía asociados a las transiciones de fase y reacciones químicas como la combustión. Este enfoque busca correlacionar los datos termoquímicos con las estructuras moleculares de los compuestos, sentando las bases para predecir sus propiedades físicas y químicas.

La estructura molecular juega un papel determinante en el comportamiento macroscópico de estos compuestos. Las propiedades energéticas, como la entalpía de fusión, la

sublimación y la energía de Gibbs asociada a este proceso, están influenciadas por la disposición de los átomos, los grupos funcionales presentes y las interacciones intermoleculares. Este estudio investigará cómo las variaciones estructurales entre los compuestos seleccionados afectan parámetros clave como la temperatura de fusión, la entalpía de sublimación y otras propiedades termodinámicas.

Estudios recientes han demostrado que pequeñas alteraciones en la estructura molecular pueden tener efectos profundos en las propiedades macroscópicas, como la solubilidad, la estabilidad térmica, y la presión de vapor [2, 3]. En el ámbito de la termoquímica, estas propiedades son críticas para entender y predecir comportamientos energéticos y de equilibrio en sistemas químicos. Este conocimiento resulta esencial para el diseño racional de nuevos materiales y compuestos, ya que permite optimizar sus propiedades físicas y químicas, maximizando su eficiencia y funcionalidad en aplicaciones específicas. De esta manera, se facilita el desarrollo de modelos más precisos para describir fenómenos termodinámicos.

En este contexto, la capacidad de predecir el comportamiento de los compuestos a través de sus propiedades termoquímicas, como la entalpía de fusión, entalpía de sublimación, entalpía de formación en fase gaseosa, energía de Gibbs y presiones de vapor, adquiere una relevancia significativa. Estas propiedades no solo son fundamentales para la investigación académica, sino que también desempeñan un papel crucial en la industria, donde influyen directamente en la eficiencia y el rendimiento de los materiales.

Además, este enfoque permite explicar fenómenos macroscópicos, como la sublimación y la estabilidad térmica, a partir del análisis detallado de las interacciones a nivel microscópico. Por lo anterior, el objetivo principal de este estudio es establecer una relación clara entre la energía involucrada en los procesos de fusión y sublimación y las características estructurales de los compuestos estudiados. La capacidad de predecir el comportamiento térmico de estos compuestos a través de sus propiedades termoquímicas, como la entalpía de fusión, entalpía de sublimación, entalpía de formación en fase gaseosa, energía de Gibbs y presiones de vapor, es relevante no solo en la investigación académica, sino también en la industria, donde estas propiedades pueden influir en la eficiencia y el rendimiento de los materiales.

Además, este enfoque permite explicar fenómenos macroscópicos, como la sublimación y la estabilidad térmica, a partir del análisis detallado de las interacciones a nivel microscópico. El estudio de los compuestos orgánicos seleccionados proporciona un marco sólido para comprender cómo las variaciones estructurales afectan directamente las propiedades energéticas, lo que abre la puerta a nuevas aplicaciones en áreas como la farmacéutica, la ciencia de materiales y la química industrial.

## **1. Objetivos**

### **1.1 Objetivo general.**

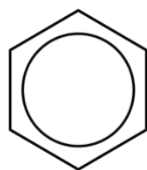
Establecer la relación entre la energía y la estructura molecular de una serie de compuestos orgánicos a través de la evaluación de sus propiedades termodinámicas, tales como la entalpía de formación, entalpía fusión, entalpía de sublimación, y las energías de Gibbs de sublimación, utilizando tanto métodos experimentales como enfoques teóricos.

### **1.2 Objetivo específicos.**

- Desarrollar e implementar una metodología experimental para la determinación precisa de las presiones de vapor de los compuestos seleccionados, utilizando técnicas como el análisis termogravimétrico (TGA).
- Determinar las entalpías de formación, fusión y sublimación de los compuestos estudiados mediante calorimetría de combustión, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría, con el fin de correlacionarlas con las características de sus estructuras moleculares.
- Calcular las entropías y las energías de Gibbs de sublimación de los compuestos seleccionados, analizando la influencia de las interacciones moleculares en las propiedades macroscópicas del sistema.
- Estudiar la capacidad calorífica de la fase sólida de los compuestos seleccionados, y su impacto en la estabilidad térmica por DSC, explorando cómo la disposición estructural de los grupos funcionales afecta estas propiedades.

## 2. Antecedentes.

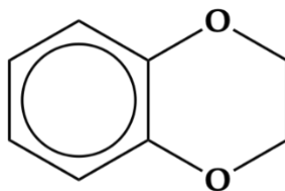
Una época crucial en el desarrollo de la química en general, y particularmente de la química orgánica, abarca el período desde 1825 cuando se aisló el benceno (Figura 1), hasta 1865, cuando se propuso su estructura molecular correcta. Durante estos años, se alcanzaron avances significativos en la búsqueda de nuevas reacciones orgánicas y métodos para representar las estructuras moleculares.



**Figura 1.** Estructura del benceno.

Para un químico, la fórmula molecular  $C_6H_6$  se asocia comúnmente con el benceno, aunque no es exclusiva de este compuesto, ya que pueden existir otros isómeros con la misma fórmula elemental pero distinta estructura. El benceno, caracterizado por un anillo plano de seis átomos de carbono con enlaces conjugados, es el paradigma de los compuestos aromáticos. Estos compuestos, presentes en infinidad de colorantes, medicamentos, polímeros y otros materiales, resultan indispensables para el desarrollo tecnológico y científico, así como para nuestra calidad de vida. La totalidad del campo de la química de los compuestos aromáticos, que constituye una parte considerable de la química orgánica, se fundamenta en las propiedades y reacciones del benceno [4]. Aunque en comparación con nuestro vasto conocimiento actual de las estructuras extremadamente complejas de miles de compuestos orgánicos, la estructura del benceno puede parecer ahora ridículamente simple, sin embargo, la fascinación de químicos sintéticos y teóricos radica en la capacidad de éste de servir como base para diversas estructuras químicas, las cuales tienen propiedades y aplicaciones totalmente diferentes.

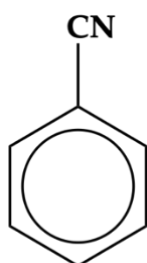
Por ejemplo, al combinar el 1,4-dioxano con el benceno, se obtiene 1,4-benzodioxano (Figura 2), el cual adquiere propiedades distintas.



**Figura 2.** 1,4-Benzodioxano.

El 1,4-dioxano está catalogado como uno de los agentes contaminantes más prevalentes en productos alimenticios y agua potable, hasta el punto de ser clasificado como un agente carcinógeno por la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. [5, 6]. Por otro lado, el 1,4-benzodioxano es un compuesto bioactivo con investigaciones en el área farmacéutica relacionadas con la síntesis asimétrica [7], además, es conocido por sus propiedades antioxidantes y antimicrobianas, lo que lo hace valioso en la industria de alimentos y en la síntesis de productos farmacéuticos [8, 9, 10].

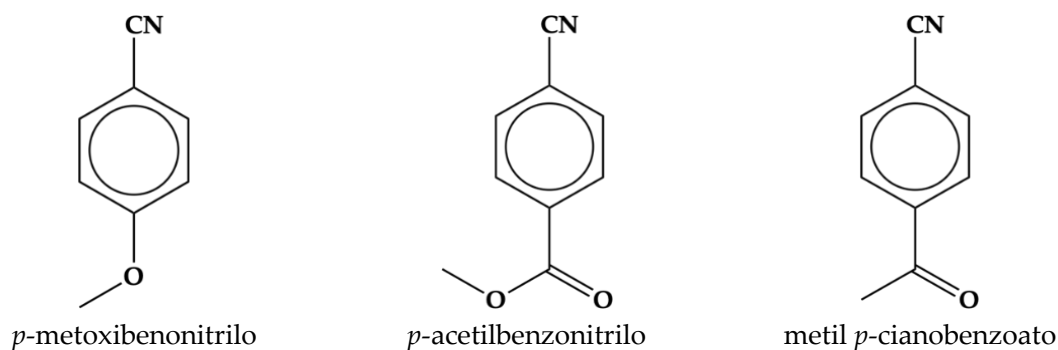
Por otro lado, al añadir un grupo ciano, se obtiene un benzonitrilo (Figura 3). Que es un compuesto químico versátil que desempeña una función fundamental en la producción de ácido benzoico, bencilamina, benzamida, pesticidas y tintes [11, 12, 13].



**Figura 3.** Benzonitrilo.

Estos compuestos derivados del benceno no solo exhiben una amplia variedad de propiedades físicas y químicas, sino que también poseen un gran potencial aplicativo en numerosos campos.

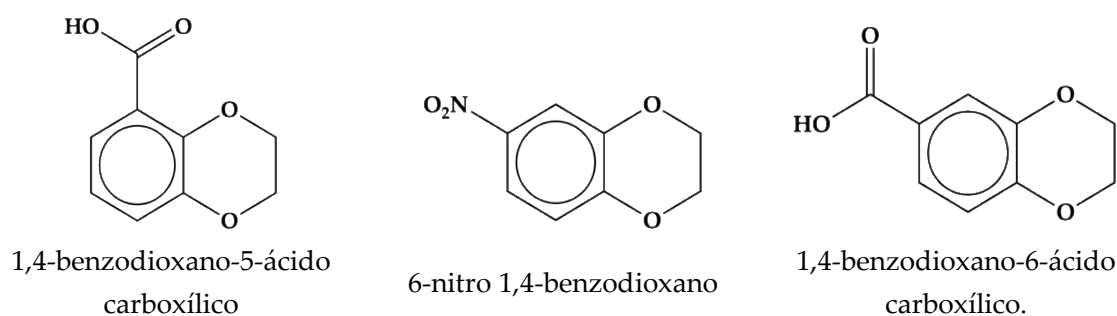
De igual manera, la capacidad de añadir diferentes grupos funcionales a los derivados del benceno abre un amplio abanico de posibilidades en la modulación de sus propiedades y aplicaciones. Desde el uso como catalizadores en reacciones químicas hasta la fabricación de materiales para dispositivos electrónicos, los derivados del benceno continúan siendo objeto de investigación y desarrollo en diversos campos de la química aplicada.



**Figura 4.** Estructura molecular de los derivados del benzonitrilo.

Dado lo anteriormente expuesto, los compuestos analizados en este trabajo se pueden dividir en dos familias: aquellos con aplicaciones en la producción de ácido benzoico, bencilamina, benzamida, pesticidas y tintes, como los derivados del benzonitrilo (Figura 4) y aquellos con propiedades antioxidantes y antimicrobianas, como los derivados del 1,4-benzodioxano (Figura 5).

El análisis planteado en este trabajo examina la relación entre la energía y la estructura molecular de estos seis compuestos. Un análisis termoquímico de este tipo proporciona una comprensión más profunda de las interacciones moleculares y los procesos energéticos involucrados en la formación y estabilidad de los compuestos estudiados. Estos conocimientos son fundamentales para el diseño racional de compuestos con propiedades específicas, así como para el desarrollo de procesos químicos más eficientes y sostenibles.



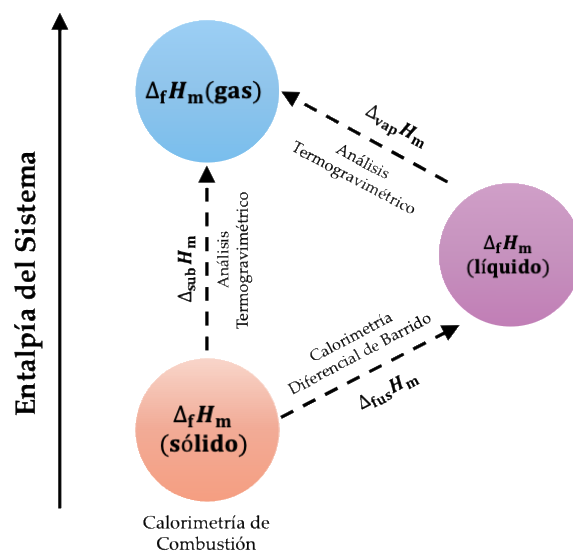
**Figura 5.** Estructura molecular de los derivados del 1,4-benzodioxano.

El análisis de los efectos energéticos atribuibles a un grupo funcional o a algún sustituyente en una molécula, deben llevarse a cabo en fase gaseosa, esto con el propósito de eliminar las variables que podrían influir en los resultados, tales como: las interacciones en la estructura cristalina, las interacciones intermoleculares presentes en fase líquida y las interacciones originadas por la solvatación con algún disolvente.

La propiedad termodinámica esencial para realizar este análisis es la entalpía de formación de la fase gaseosa. Por lo tanto, en el contexto de la termoquímica, generalmente se utiliza el procedimiento descrito en la Figura 6 para su determinación.

La calorimetría de combustión se destaca como la técnica preeminente para obtener con alta precisión la entalpía de formación en fase condensada. Por otro lado, los métodos para calcular la entalpía de sublimación y vaporización se dividen en dos categorías: métodos calorimétricos directos e indirectos. Los métodos directos miden la entalpía de sublimación o vaporización a temperatura constante, mientras que los métodos indirectos se basan en la

relación entre la presión de vapor y la temperatura. Dentro de esta última categoría se incluye la termogravimetría.



**Figura 6.** Esquema general para la determinación de la entalpía de formación gaseosa.

La termogravimetría es una técnica experimental altamente precisa que registra las variaciones de masa en función de la temperatura. Gracias a los avances tecnológicos, en los últimos años se han desarrollado procedimientos experimentales para determinar presiones de vapor y entalpías de sublimación y vaporización en condiciones isotérmicas y no isotérmicas.

Para llevar a cabo el estudio termodinámico, en este trabajo se utilizaron las siguientes técnicas experimentales: calorimetría diferencial de barrido, calorimetría de combustión y termogravimetría. A continuación, se describen algunos puntos relevantes sobre estas técnicas.

### 2.1 Calorimetría diferencial de barrido (D.S.C).

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) representa una de las herramientas fundamentales en el análisis térmico para la determinación de propiedades termoquímicas. Su relevancia radica en su versatilidad y capacidad para proporcionar una perspectiva detallada sobre las propiedades físicas o químicas asociadas a las transiciones, los cambios de fase o las reacciones químicas de una sustancia [14, 15]. En un análisis por DSC, se registra la transferencia de calor en función del tiempo a presión constante, mientras una muestra es sometida a calentamiento, enfriamiento o una etapa

isotérmica. Además, los datos derivados del análisis por DSC permiten la cuantificación de la capacidad calorífica, la caracterización de la cinética y la determinación de temperaturas y entalpías asociadas a cambios de fase, pureza, transiciones cristalinas o vítreas. Estas propiedades no sólo son útiles de forma directa, sino que también contribuyen a la formulación de ecuaciones de estado, al entendimiento de la estructura de compuestos en fase sólida y al cálculo indirecto de propiedades difíciles de medir experimentalmente [15]. En el calorímetro diferencial de barrido, se coloca una muestra de interés junto con una referencia inerte, y se registra la energía requerida para mantener ambas a una misma temperatura durante un proceso de calentamiento programado [16]. A partir de esta medida, se generan termogramas que representan la relación entre el flujo de calor y la temperatura. Dichos termogramas exhiben picos endotérmicos o exotérmicos, los cuales indican cambios físicos o químicos en las sustancias analizadas.

### 2.1.1 D.S.C de flujo de calor.

En los calorímetros diferenciales de flujo de calor, se establece un intercambio térmico con el entorno mediante un sistema de conducción de calor que presenta una resistencia térmica bien definida. Este sistema puede adoptar diferentes configuraciones, como disco, torre o cubo. En este estudio, se utilizó un equipo DSC-Q2000 de TA Instruments, el cual emplea un diseño de sistema de torre. En este diseño el intercambio de calor se realiza a través de pequeños cilindros huecos que también sirven como soporte para la muestra y la referencia, como se muestra en la Figura 7. Es importante destacar que en este tipo de calorímetro, tanto la muestra como la referencia se encuentran ubicadas en el mismo horno.

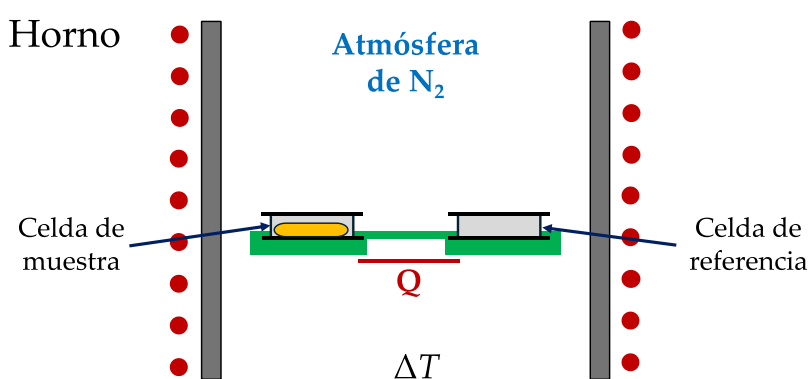


Figura 7. Esquema general de un calorímetro de flujo de calor.

La característica distintiva de este sistema de medición radica en que el flujo de calor se desplaza desde la base del horno a través de las paredes delgadas de ambos cilindros hasta

alcanzar su parte superior. Este diseño garantiza una ruta de conducción extremadamente breve, siendo esta la vía principal de transferencia de calor, lo que posibilita una rapidez de calentamiento y enfriamiento notablemente elevada.

La magnitud del intercambio de calor resultante, representada por  $\Phi$ , se determina mediante la medición de la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, dado que  $\Phi$  guarda una relación directamente proporcional con dicha diferencia [17].

### 2.1.2 Calibración del calorímetro diferencial de barrido.

Richardson & Charsley [18] subrayan la importancia de la calibración, ya que ésta asegura la obtención de propiedades termodinámicas reales en lugar de cantidades arbitrarias que podrían carecer de consistencia entre diferentes instrumentos. Además, señalan que los datos cuantitativos se obtienen únicamente después de la calibración, bajo condiciones similares a las del entorno desconocido, empleando materiales de referencia con propiedades definidas con precisión. En este sentido, Ashton *et al.* [19] mencionan que, para lograr una calibración precisa del equipo de DSC en un intervalo de temperatura, es crucial que el material utilizado como muestra sea de alta pureza y que su temperatura de fusión coincida con un punto fijo en la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90) [20].

Para alcanzar la máxima precisión y exactitud en la determinación de las propiedades termoquímicas de un compuesto, es fundamental que este exhiba una elevada pureza en términos de fracción molar. La evaluación de la pureza de un compuesto puede llevarse a cabo mediante diversos métodos, tales como la calorimetría diferencial de barrido, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la cromatografía de gases. En el caso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la determinación precisa de la pureza se logra cuando el compuesto en análisis no contiene más del 3% de impurezas en términos de porcentaje molar. Si este límite se supera, las ecuaciones empleadas para calcular la fracción molar pierden su validez, debido a ciertas suposiciones realizadas en su deducción. Se ha observado que una pureza por encima del 98% minimiza los errores inherentes a este cálculo, como lo sugieren Plato y Glasgow [21].

### 2.2 Determinación de la pureza por calorimetría diferencial de barrido.

Para determinar la pureza de un compuesto a partir de su curva de fusión, se utiliza como fundamento el concepto de potencial químico ( $\mu$ ). En el equilibrio de fusión de una sustancia pura, el potencial químico de la fase sólida ( $\mu_s$ ) es igual al potencial químico en la fase líquida ( $\mu_l$ ), lo que se expresa matemáticamente como:

$$\mu_s(T_{\text{fus}}^*) = \mu_l(T_{\text{fus}}^*), \quad \text{Ec. 1}$$

donde  $\mu_s(T_{\text{fus}}^*)$  y  $\mu_l(T_{\text{fus}}^*)$  son los potenciales químicos de la sustancia pura en las fases sólida y líquida, respectivamente, a la temperatura de fusión de la sustancia pura ( $T_{\text{fus}}^*$ ).

Cuando hay una impureza presente, el potencial químico de la sustancia pura en la fase líquida ( $\mu_l^0$ ) se modifica debido a la presencia de la impureza. Para una disolución ideal, el potencial químico del disolvente (sustancia pura) en la solución está dado por:

$$\mu_l^0 = \mu_l^* + RT \ln a, \quad \text{Ec. 2}$$

donde ( $\mu_l^0$ ) es el potencial químico de la sustancia pura en la fase líquida,  $R$  ( $R=8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) es la constante molar de los gases,  $T$  es la temperatura en Kelvin y  $a$  es la actividad de la sustancia pura en la fase líquida.

En el punto de fusión del sistema con impurezas, debe existir un equilibrio. Este equilibrio se alcanza cuando el potencial químico de la sustancia pura en la fase sólida es igual al potencial químico de la sustancia en la fase líquida en presencia de impurezas:

$$\mu_s(T_{\text{fus}}^*) = \mu_l^0(T_{\text{fus}}^*). \quad \text{Ec. 3}$$

Al sustituir el potencial químico de la fase líquida con impurezas, según lo establecido en la ecuación anterior, se obtiene:

$$\mu_s(T_{\text{fus}}^*) = \mu_l(T_{\text{fus}}^*) + RT \ln a. \quad \text{Ec. 4}$$

La expresión presentada describe el potencial químico de la sustancia en la fase sólida a la temperatura de fusión del componente puro ( $T_{\text{fus}}^*$ ) mientras que  $\mu_l(T_{\text{fus}}^*)$  es el potencial químico en la fase líquida bajo las mismas condiciones. Finalmente,  $\ln a$  es el logaritmo natural de la actividad de la sustancia en la fase líquida, que mide la desviación de su comportamiento respecto al ideal.

Para relacionar los potenciales químicos a diferentes temperaturas, se utiliza la relación termodinámica que los conecta con la entalpía de fusión ( $\Delta_{\text{fus}}H$ ). La ecuación de Gibbs-Helmholtz establece una conexión fundamental entre la energía de Gibbs entre la energía de Gibbs ( $G$ ), la temperatura ( $T$ ) y la entalpía ( $H$ ). La demostración se puede encontrar en Anexo 3: Ecuación de Gibbs-Helmholtz. Esto permite analizar cómo varían estas

propiedades con respecto a la temperatura. A partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz, se obtiene la siguiente relación para el potencial químico ( $\mu$ ):

$$\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_p = -S, \quad \text{Ec. 5}$$

donde  $S$  es la entropía molar. Entonces, para la fase sólida:

$$\left(\frac{d\mu_s}{dT}\right)_p = -S_s, \quad \text{Ec. 6}$$

se procede a separar las variables para preparar su integración. Esto se realiza reorganizando los términos de manera que el diferencial del potencial químico quede expresado en función de un diferencial de temperatura, como sigue:

$$d\mu_s = -S_s dT. \quad \text{Ec. 7}$$

La ecuación obtenida permite analizar la variación del potencial químico en función de la temperatura a lo largo del intervalo de fusión. En este contexto,  $T^0$  se define como un punto arbitrario dentro de dicho intervalo. Para realizar la integración, los límites se establecen desde  $T_{\text{fus}}^*$ , que corresponde a la temperatura fusión del compuesto puro, hasta  $T^0$ . Los límites correspondientes para  $\mu_s$  son  $\mu_s(T_{\text{fus}}^*)$  y  $\mu_s(T^0)$ .

La ecuación diferencial, al ser integrada dentro de estos límites, se expresa como:

$$\int_{\mu_s(T_{\text{fus}}^*)}^{\mu_s(T^0)} d\mu_s = -S_s \int_{T_{\text{fus}}^*}^{T^0} dT. \quad \text{Ec. 8}$$

A partir de esta integración, obtenemos:

$$\mu_s(T^0) - \mu_s(T_{\text{fus}}^*) = -S_s(T^0 - T_{\text{fus}}^*). \quad \text{Ec. 9}$$

Reordenando términos:

$$\mu_s(T^0) = \mu_s(T_{\text{fus}}^*) - S_s(T^0 - T_{\text{fus}}^*), \quad \text{Ec. 10}$$

Aplicando un procedimiento análogo para la fase líquida, se obtiene una ecuación muy similar:

$$\mu_1(T^0) = \mu_1(T_{\text{fus}}^*) - S_1(T^0 - T_{\text{fus}}^*). \quad \text{Ec. 11}$$

Igualando los potenciales químicos en el equilibrio de fusión, descrito por la relación  $\mu_s(T_{\text{fus}}^*) = \mu_l(T_{\text{fus}}^*)$ , y sustituyendo las expresiones correspondientes para  $\mu_s(T^0)$  y  $\mu_l(T^0)$  se obtiene la siguiente ecuación:

$$\mu_s(T_{\text{fus}}^*) - S_s(T^0 - T_{\text{fus}}^*) = \mu_l(T_{\text{fus}}^*) - S_l(T^0 - T_{\text{fus}}^*). \quad \text{Ec. 12}$$

Para describir las desviaciones respecto del comportamiento ideal en la fase líquida, se introduce el concepto de actividad, que vincula el grado de idealidad del sistema con el potencial químico. La incorporación de esta corrección en la expresión correspondiente a la fase líquida permite establecer una relación que integra tanto las propiedades termodinámicas intrínsecas del compuesto como las condiciones experimentales del sistema.

Al sustituir las relaciones previamente definidas para el equilibrio de fusión, la actividad en la fase líquida y los potenciales químicos en función de la temperatura, se obtiene:

$$\mu_s(T_{\text{fus}}^*) - S_s(T^0 - T_{\text{fus}}^*) = \mu_l(T_{\text{fus}}^*) - S_l(T^0 - T_{\text{fus}}^*) + RT \ln a. \quad \text{Ec. 13}$$

Como  $\mu_s(T_{\text{fus}}^*) = \mu_l(T_{\text{fus}}^*)$  se simplifica a:

$$-S_s(T^0 - T_{\text{fus}}^*) = -S_l(T^0 - T_{\text{fus}}^*) + RT \ln a. \quad \text{Ec. 14}$$

Factorizando:

$$(S_l - S_s)(T^0 - T_{\text{fus}}^*) = RT \ln a \quad \text{Ec. 15}$$

Finalmente, la diferencia entre las entropías molares  $S_l$  y  $S_s$  está relacionada con la entalpía de fusión ( $\Delta_{\text{fus}}H$ ) mediante:

$$S_l - S_s = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}^*} . \quad \text{Ec. 16}$$

Al combinar esta relación con la ecuación que conecta la diferencia de entropías con la actividad, se obtiene:

$$\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}^*} (T^0 - T_{\text{fus}}^*) = RT \ln a \quad \text{Ec. 17}$$

Despejando la diferencia de temperaturas ( $T^0 - T_{\text{fus}}^*$ ) y considerando que  $T \approx T_{\text{fus}}^*$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$T^0 - T_{\text{fus}}^* = \frac{R(T_{\text{fus}}^*)^2 \ln a}{\Delta_{\text{fus}}H} \quad \text{Ec. 18}$$

Finalmente, para relacionar la actividad ( $a$ ) con la fracción molar del soluto ( $x_B$ ), utilizamos la expansión en serie de Taylor del logaritmo natural. La serie de Taylor de  $\ln(x-1)$  alrededor de  $x=0$  es:

$$\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} \dots \quad \text{Ec. 19}$$

Para valores pequeños de  $x$ , los términos de orden superior ( $x^2$ ,  $x^3$ , etc.) son insignificantes, permitiendo la aproximación:

$$\ln(1-x) \approx -x. \quad \text{Ec. 20}$$

En el contexto de soluciones diluidas, donde la fracción molar del  $x_B$  es pequeña, la actividad del solvente ( $a$ ) se aproxima a  $1-x_B$ . Aplicando la aproximación anterior:

$$\ln a \approx \ln(1-x_B) \approx -x_B. \quad \text{Ec. 21}$$

Sustituyendo esta aproximación en la relación que describe la diferencia entre las temperaturas ( $T^0 - T_{\text{fus}}^*$ ) en función de la actividad, se obtiene la expresión para calcular el descenso del punto de congelación a partir de los potenciales químicos:

$$T^0 = T_{\text{fus}}^* - \frac{R(T_{\text{fus}}^*)^2 x_B}{\Delta_{\text{fus}}H} . \quad \text{Ec. 22}$$

La expresión obtenida describe la disminución de la temperatura de fusión causada por la presencia de un soluto, un fenómeno conocido como descenso crioscópico. Este comportamiento se explica en términos de las propiedades termodinámicas del sistema, donde la fracción molar del soluto ( $x_B$ ), influye directamente en el cambio de temperatura, vinculado a la entalpía de fusión ( $\Delta_{\text{fus}}H$ ) y la constante de los gases ideales ( $R$ ).

### 2.2.1 Diagrama eutéctico simple.

Un diagrama eutéctico simple es una representación gráfica que describe el comportamiento de mezclas binarias de sustancias que exhiben una temperatura de fusión más baja en comparación con sus componentes puros. En este tipo de sistemas, el punto eutéctico es clave, ya que es la única composición en la que se produce la solidificación simultánea de ambos componentes a una temperatura mínima. Este tipo de diagramas son fundamentales para estudiar las transiciones de fase en diversos materiales y se utilizan comúnmente para determinar las propiedades térmicas de sistemas binarios, como lo demuestran estudios sobre ácidos grasos y sistemas orgánicos o inorgánicos [22].

Esta técnica permite medir las propiedades térmicas de las muestras y analizar el diagrama sólido-líquido de manera experimental. Este enfoque ha sido empleado con éxito en investigaciones recientes para identificar puntos eutécticos en sistemas orgánicos e inorgánicos, lo que ofrece una comprensión detallada de las interacciones entre los componentes en estos sistemas [23]. El diagrama eutéctico utilizado para el sistema estudiado se presenta en, donde se destacan las regiones de solidificación y fusión, así como el punto eutéctico identificado.

Cuando se calienta una muestra de A, que contiene una fracción de impurezas de una sustancia B, bajo la condición de que ambas sustancias sean miscibles en la fase líquida pero completamente inmiscibles en la fase sólida (es decir, formen un sistema eutéctico simple), su comportamiento puede analizarse mediante un diagrama de fases sólido-líquido de dos componentes, graficado como temperatura frente a fracción molar (Figura 8).

Supóngase que una muestra sólida con cierta composición inicial es sometida a calentamiento, partiendo del punto M. En este punto, el sistema contiene únicamente sólido A y sólido B. Al alcanzar el punto N, comienza el proceso de fusión: el primer líquido formado tiene una composición específica, coexistiendo con el sólido A. La temperatura

permanece constante en el punto N hasta que todo el sólido B y una cantidad suficiente de A se hayan fundido para formar una disolución de composición eutéctica.

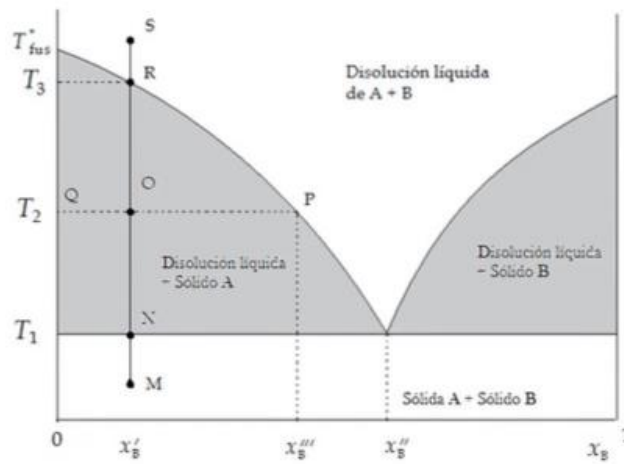


Figura 8. Diagrama eutéctico simple.

Al continuar con el calentamiento, el sólido A remanente se funde progresivamente en un intervalo de temperaturas comprendido entre  $T_1$  y  $T_3$ . Para un punto O, a una temperatura intermedia  $T_2$  ( $T_1 < T_2 < T_3$ ), el sistema presenta un equilibrio entre una disolución líquida de composición representada por el punto P y el sólido A, cuya composición corresponde al punto Q, donde  $x_B = 0$ .

Al alcanzar el punto R, a la temperatura  $T_3$ , el sistema contiene la última fracción de sólido A en proceso de fusión y una disolución líquida de A y B con composición específica. La temperatura se mantiene constante en este punto hasta que todo el sólido A se haya fundido completamente. Posteriormente, una vez fundido todo A, se llega al punto S, en el cual el sistema consiste únicamente en una disolución líquida de A y B.

Cuando la muestra de A+B se encuentra completamente fundida ( $T > T_3$ ), la fracción molar de B en la disolución líquida es igual a la composición de la muestra sólida inicial ( $x_B^* = x_B'$ ). El valor  $x_B'$  representa el mínimo que la fracción molar de B puede alcanzar en la disolución líquida. A una temperatura  $T_1 < T_2 < T_3$ , se cumple que  $x_B > x_B'$ , y la fracción de B que ha fundido, F, se define mediante la Ecuación 23:

$$F = \frac{x_B^*}{x_B}, \quad \text{Ec. 23}$$

Al despejar  $x_B$  de la Ecuación 23 y sustituirlo en la Ecuación 22, se obtiene la ecuación de van't Hoff:

$$T^0 = T_{\text{fus}}^* - \frac{x_B R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H} \frac{1}{F} \quad \text{Ec. 24}$$

Esta ecuación es la que se utiliza en calorimetría diferencial de barrido para obtener la pureza del compuesto ( $1 - x_2^*$ ). Si observamos los resultados, podemos graficar  $T_{\text{fus}}^*$  contra  $\frac{1}{F}$  para obtener una línea recta cuya pendiente contiene la fracción molar de la impureza  $x_B$ , mientras que  $\Delta_{\text{fus}} H$  corresponde al área del pico de fusión del termograma. El punto en la intersección corresponde a  $T_{\text{fus}}^*$ , que es la temperatura de fusión del compuesto puro.

Este análisis es fundamental para entender la relación entre las propiedades térmicas y la pureza del compuesto, permitiendo a los investigadores obtener datos precisos sobre las impurezas presentes y las características de fusión del material.

### 2.3 Determinación de las capacidades caloríficas.

En un calorímetro diferencial de barrido, el flujo de calor ( $\Phi$ ) representa la tasa de cambio de energía con respecto al tiempo. El calor total ( $Q$ ) suministrado a la muestra se calcula integrando esta magnitud a lo largo del intervalo de tiempo del experimento:

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} \Phi(t) dt, \quad \text{Ec. 25}$$

siendo  $t$  el tiempo transcurrido durante el experimento, con  $t_0$  y  $t_1$  como el inicio y final del mismo, respectivamente. Si la rapidez de calentamiento ( $\beta$ ) es constante, la temperatura puede expresarse como una función lineal del tiempo:

$$T(t) = T_0 + \beta \cdot t, \quad \text{Ec. 26}$$

donde  $T_0$  corresponde a la temperatura inicial. El cambio en la temperatura ( $\Delta T$ ) a lo largo del experimento se define como:

$$\Delta T = T_1 - T_0, \quad \text{Ec. 27}$$

con  $T_1$  representando la temperatura final. La relación entre el tiempo transcurrido y el cambio de temperatura está dada por:

$$t_1 - t_0 = \frac{\Delta T}{\beta}, \quad \text{Ec. 28}$$

como se demuestra en el [Anexo 3: Definición de rapidez de calentamiento](#). Sustituyendo esta relación en la integral que define el calor suministrado, la ecuación se reformula en términos de la temperatura:

$$Q = \int_{T_0}^{T_1} \Phi(T) \cdot \frac{1}{\beta} dT. \quad \text{Ec. 29}$$

Nota: Para ver en detalle la derivación de la ecuación anterior, consulte [Anexo 4: Diferencial de tiempo en términos de temperatura](#).

Dado que la temperatura cambia de  $T_0$  a  $T_1$  y  $\Phi(T)$  permanece invariable durante este intervalo:

$$Q = \frac{1}{\beta} \cdot \int_{T_0}^{T_1} \Phi(T) dT. \quad \text{Ec. 30}$$

En un escenario donde el flujo de calor es uniforme, la integral de  $\Phi(T)$  se simplifica a:

$$Q = \frac{\Phi_{\text{constante}}}{\beta} \cdot \Delta T. \quad \text{Ec. 31}$$

En la práctica,  $\Phi_{\text{constante}}$  puede ser reemplazado por la diferencia en los flujos de calor medidos para la muestra y el blanco. Si  $\Phi_{\text{muestra}}$  es el flujo de calor medido para la muestra y  $\Phi_0$  es el flujo medido para la referencia, entonces  $\Phi_{\text{constante}} = \Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0$ . Por lo tanto, se obtiene:

$$Q = \frac{\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0}{\beta} \cdot \Delta T. \quad \text{Ec. 32}$$

En el contexto del calorímetro, la constante  $K$  puede representar un factor de calibración que ajusta el flujo de calor medido a la cantidad real de calor suministrado. Si consideramos  $K$  como un factor de ajuste que relaciona el flujo de calor medido con el valor correcto para la muestra, la ecuación se ajusta a  $\Phi(T) = K \cdot (\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0)$ , resultando en:

$$Q = \frac{K(T) \cdot (\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0)}{\beta} \cdot \Delta T. \quad \text{Ec. 33}$$

Esta ecuación describe la relación entre el calor suministrado y las variables medibles en un calorímetro, tales como la temperatura, la rapidez de calentamiento y los flujos de calor. No obstante, aún se requiere una expresión para determinar la capacidad calorífica específica a partir de los valores obtenidos. Para ello, es necesario utilizar la definición de capacidad calorífica. Cuando a un sistema se le suministra una cantidad de energía en forma de calor  $Q$ , el sistema incrementa su temperatura  $T$ . La capacidad calorífica se define como el cociente entre la cantidad de calor suministrado y el incremento de temperatura que experimenta el sistema. Esta relación tiende al límite de  $Q$  sobre  $\Delta T$  cuando  $\Delta T$  tiende a cero, definiendo así la capacidad calorífica [24]:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} Q/\Delta T = \frac{\delta Q}{dT}. \quad \text{Ec. 34}$$

Este límite proporciona una medida precisa de cómo responde el sistema a cambios infinitesimales en la temperatura. En otras palabras, esta definición permite calcular la capacidad calorífica en un punto específico de temperatura, considerando los cambios más pequeños posibles.

Para caracterizar materiales específicos, es útil expresar esta propiedad en términos de la masa del material involucrado. Dividiendo la capacidad calorífica total ( $C$ ) entre la masa ( $m$ ), se define la capacidad calorífica específica ( $c_s$ ) como:

$$c_s = \frac{1}{m} \cdot \lim_{\Delta T \rightarrow 0} Q/\Delta T = \frac{\delta Q}{dT}. \quad \text{Ec. 35}$$

Esta expresión formal describe cómo el calor transferido por unidad de masa varía con un cambio infinitesimal de temperatura. Sin embargo, en la práctica experimental, cuando los cambios de temperatura ( $\Delta T$ ) son suficientemente grandes y  $Q$  puede considerarse uniforme, esta relación se simplifica a:

$$c_s = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}. \quad \text{Ec. 36}$$

Esta ecuación resulta particularmente útil para determinar la capacidad calorífica específica ( $c_s$ ) en condiciones experimentales controladas, ya que  $Q$ ,  $\Delta T$  y  $m$  son parámetros medibles

experimentalmente. Al combinar esta relación con la expresión previamente definida para  $Q$  se obtiene:

$$c_s = \frac{\frac{K(T) \cdot (\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0)}{\beta} \cdot \Delta T}{m \cdot \Delta T}. \quad \text{Ec. 37}$$

Simplificando esta expresión, finalmente llegamos a la ecuación:

$$c_s = \frac{K(T) \cdot (\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0)}{m \cdot \beta}. \quad \text{Ec. 38}$$

En esta ecuación se fundamenta el método absoluto de dos pasos, utilizado para determinar capacidades caloríficas. En esta ecuación,  $K(T)$  es una constante determinada a partir del cociente entre la capacidad calorífica de un material de referencia y la capacidad calorífica de una sustancia medida con el calorímetro, considerando factores como la calibración del instrumento. Este método ha sido utilizado por otros autores [17, 25] y se emplea igualmente en este trabajo.

## 2.4 Presiones de vapor y análisis termogravimétrico

### 2.4.1 Teoría cinética de los gases y la ecuación de Langmuir.

Dada la importancia de las presiones de vapor, es fundamental establecer una metodología para obtener esta valiosa información. Una posible ruta se basa en la ecuación de Langmuir, que relaciona la presión de vapor con variables medibles mediante termogravimetría. Como punto de partida, se considera la rapidez promedio de las moléculas de un gas, derivada de la teoría cinética de los gases:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad \text{Ec. 39}$$

donde  $T$  es la temperatura,  $m$  la masa de una molécula y  $k_B$  la constante de Boltzmann. Esta ecuación conecta directamente estas propiedades con el movimiento promedio de las moléculas.  $k_B$  está relacionada con la constante molar de los gases ( $R$ ) a través del número de Avogadro ( $N_A$ ):

$$R=N_A k_B, \quad \text{Ec. 40}$$

mientras que la masa de una molécula se expresa en términos de la masa molar ( $M$ ) y el número de Avogadro:

$$m=\frac{M}{N_A}, \quad \text{Ec. 41}$$

Al combinar estas relaciones con la expresión inicial para la rapidez promedio  $\bar{v}$ , se obtiene:

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{8\left(\frac{R}{N_A}\right) T}{\pi\left(\frac{M}{N_A}\right)}}. \quad \text{Ec. 42}$$

Simplificando, la expresión final queda como:

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad \text{Ec. 43}$$

hasta este punto, aún no parece posible calcular de manera directa las presiones de vapor de un compuesto. Para abordar este problema, es necesario remontarse a 1913, cuando Langmuir propuso que la rapidez con la cual el vapor saturado interactúa con una superficie puede describirse mediante los principios de la teoría cinética. Este modelo permite establecer una relación entre las propiedades del vapor y su presión de equilibrio sobre la superficie [26]. En este planteamiento, la velocidad de condensación del vapor no puede superar la velocidad con la que este interactúa con el sólido o líquido. Este comportamiento es comparable al de la efusión de gases a través de pequeñas aberturas, donde el movimiento molecular está gobernado por la rapidez promedio de las moléculas y su distribución direccional.

Langmuir introdujo un modelo que considera un volumen unitario de vapor, con uno de sus lados limitado por una superficie metálica. En este modelo, se realizan dos consideraciones fundamentales. La primera establece que, en promedio, la mitad de las moléculas dentro del volumen unitario se desplaza hacia la superficie metálica, mientras

que la otra mitad lo hace en dirección opuesta. Por lo tanto, la masa de gas que llega a la superficie está relacionada con la densidad del gas y se expresa como:

$$m = \frac{1}{2}\rho. \quad \text{Ec. 44}$$

Donde  $\rho$  es la densidad del gas. Sin embargo, esta masa depende también de la rapidez promedio de las moléculas, ya que no todas tienen la misma velocidad para alcanzar la superficie. Así, considerando la fracción promedio de moléculas que se orientan hacia la superficie, la masa se puede expresar como:

$$m = \frac{1}{2}\rho \times \frac{1}{2}\bar{v}. \quad \text{Ec. 45}$$

Al simplificar:

$$m = \frac{1}{4}\rho\bar{v}. \quad \text{Ec. 46}$$

Para representar un sistema experimental más realista, es necesario incluir el área  $A$  de la superficie sobre la cual ocurre la interacción. De este modo, la ecuación se ajusta a:

$$m = \frac{1}{4}\rho\bar{v} \cdot A. \quad \text{Ec. 47}$$

Esta ecuación incluye tanto la densidad como la rapidez promedio y el área para modelar el flujo de masa hacia la superficie.

Teniendo en cuenta que el gas se comporta como ideal, la densidad  $\rho$  puede reescribirse utilizando la ecuación de estado para gases ideales,  $pV=nRT$ , como:

$$\rho = \frac{pM}{RT}, \quad \text{Ec. 48}$$

donde  $p$  es la presión,  $M$  es la masa molar,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura.

Al combinar la expresión de la densidad de un gas ideal  $\rho$  y la ecuación de la rapidez promedio  $\bar{v}$  en la ecuación para  $m$ , se llega a la formulación de la ecuación de Langmuir :

$$m = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p \cdot A. \quad \text{Ec. 49}$$

Con esta ecuación, es posible relacionar la presión de vapor con la masa de las moléculas que interactúan con la superficie. Sin embargo, para estudiar la presión de vapor de manera más completa, es necesario considerar cómo esta masa varía dinámicamente en función del tiempo, es decir, mediante  $dm/dt$ . Esto se debe a que procesos como la vaporización y la condensación son intrínsecamente dependientes del tiempo y la temperatura. La presión de vapor, que refleja el equilibrio dinámico entre estos dos procesos, no puede analizarse correctamente sin incorporar esta variación temporal.

Al aplicar este enfoque dinámico a la ecuación de Langmuir, se introduce una constante conocida como coeficiente de vaporización ( $\alpha$ ), que ajusta la relación para describir la tasa de cambio de masa. Esto conduce a la siguiente expresión:

$$\frac{dm}{dt} = \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p \cdot A.. \quad \text{Ec. 50}$$

En el contexto de los gases, esta ecuación describe la tasa de cambio de masa de un gas  $dm/dt$  en función de la constante de proporcionalidad  $\alpha$ , la masa molar  $M$ , la temperatura  $T$ , y la presión  $p$ . Es especialmente útil para modelar procesos como la vaporización o la condensación, considerando que la transferencia de masa ocurre sobre una superficie de área  $A$ .

Para facilitar el análisis, es posible reformular la ecuación en una versión simplificada que permite realizar aproximaciones más directas y prácticas. Esta reformulación facilita la estimación de las presiones de vapor de una sustancia con mayor precisión, considerando las condiciones experimentales. La relación queda representada como:

$$p = kv, \quad \text{Ec. 51}$$

donde  $k$  y  $v$  están definidas como:

$$k = (2\pi R)^{1/2} / \alpha, \quad \text{Ec. 52}$$

$$v = (1/A)(dm/dt)\sqrt{T/M}, \quad \text{Ec. 53}$$

Estas divisiones permiten desglosar el comportamiento de cada parámetro, ofreciendo una comprensión más detallada y directa de la dinámica del gas en interacción con la superficie, facilitando su análisis en distintos contextos experimentales y bajo diversas condiciones.

Autores como A. Hazra *et al* [27]., D. Price [28], O. Surov [29] y S. Vecchio *et al.* [30, 31, 32]. han propuesto que la es una herramienta efectiva para estimar las presiones de vapor a presión atmosférica.

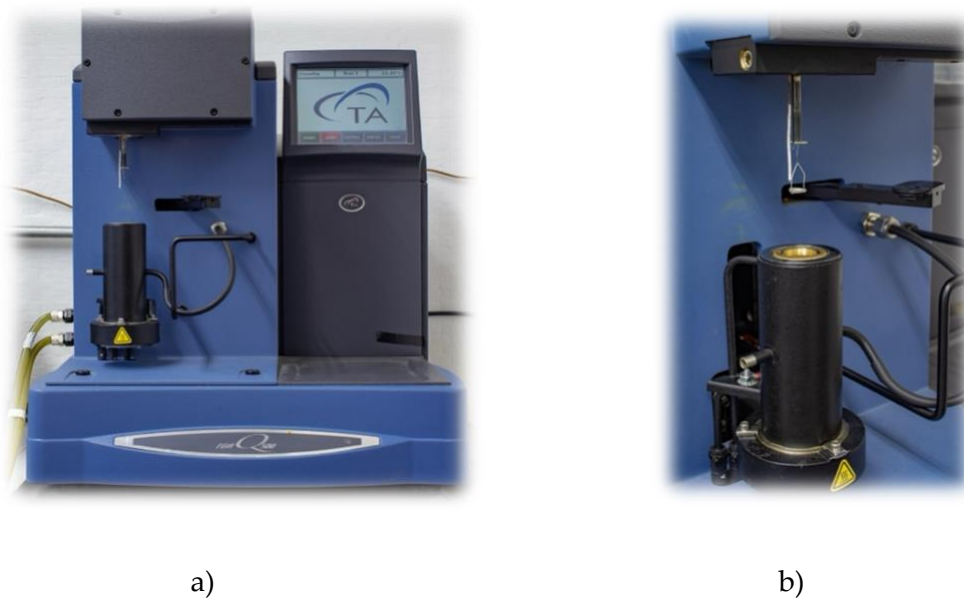
En esta formulación,  $\alpha$  representa un factor de eficiencia en la vaporización, que depende de las propiedades intrínsecas del material, las condiciones experimentales y la temperatura. Esta última influye significativamente en la tasa de vaporización debido a su relación directa con la energía cinética de las moléculas.

La relación  $p = kv$  se deriva de principios termodinámicos y cinéticos, y ha sido validada experimentalmente en diversos estudios, demostrando su precisión en la predicción de la presión de vapor bajo condiciones atmosféricas. Esta metodología es especialmente útil en el análisis termogravimétrico, donde la tasa de pérdida de masa se puede medir con alta precisión, proporcionando datos cruciales para el diseño de procesos industriales, estudios ambientales y la investigación de materiales [33, 34].

#### 2.4.2 *Análisis termogravimétrico.*

Una de las técnicas más prácticas y útiles para medir la tasa de pérdida de masa en función de la temperatura es el análisis termogravimétrico. Esta técnica de análisis térmico, definida por la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría, se basa en el monitoreo del cambio en la masa de una sustancia a medida que es sometida a un calentamiento controlado con una rapidez de calentamiento programada. Los equipos comerciales de TGA permiten obtener resultados con alta precisión y reproducibilidad, lo que los convierte en herramientas esenciales para estudios de descomposición térmica, estabilidad, y comportamiento de materiales frente a la temperatura [35, 36, 37].

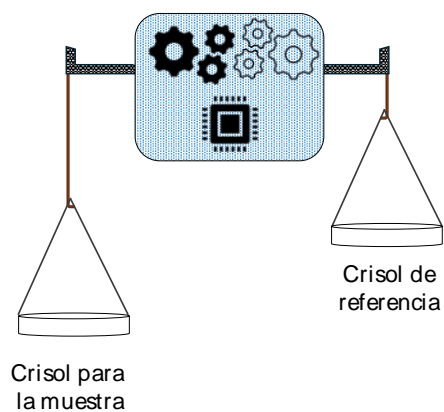
En la Figura 9 a) se muestra el equipo TGA-Q500, junto con un acercamiento del intercambiador de calor, el termopar y el crisol, el cual fue utilizado en este trabajo de investigación.



**Figura 9.** a) Analizador termogravimétrico-Q500 utilizado en esta investigación. b) Acercamiento del intercambiador de calor, el termopar y el crisol.

### 2.4.3 Calibración del analizador termogravimétrico.

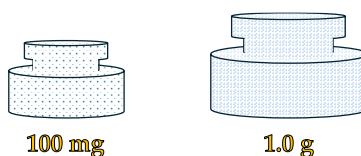
Para obtener datos precisos en las mediciones de la tasa de pérdida de masa en función de la temperatura, el equipo TGA-Q500, que utiliza un diseño de doble platillo, fue calibrado tanto en masa [38, 39]. Este sistema consta de dos celdas de platino, una para referencia y otra para la muestra (ver Figura 10), lo cual mejora la precisión y la sensibilidad del análisis [40].



**Figura 10.** Esquema general interno de pesaje de un TGA-Q500 de doble platillo.

Estas celdas, con un diámetro de 10.6 mm y una altura de 1.5 mm, están fabricadas con platino debido a su alta resistencia a temperaturas extremas y su excelente conductividad térmica. Estas propiedades aseguran mediciones fiables y precisas en aplicaciones calorimétricas.

Para la calibración en masa, se utilizaron pesas certificadas por TROEMNER, trazables al NIST, con una clasificación correspondiente a 100 mg y 1000 mg. Estas pesas son ampliamente reconocidas en el ámbito de la metrología y la calibración por su precisión y conformidad con estándares internacionales.



**Figura 11.** Pesas de 100 mg y 1 g utilizadas para la calibración en masa.

Además de la calibración en masa, se llevó a cabo una calibración en temperatura utilizando el termopar integrado en el equipo. Esta calibración se realizó usando como referencia los puntos de Curie del alumel y níquel [41], cuyos puntos de Curie son 425.75 K y 631.35 K, respectivamente. Durante la transición del punto de Curie del material de referencia, la fuerza magnética asociada desaparece, lo que da lugar a un cambio abrupto en el peso aparente [42]. Para corroborar la calibración del equipo se utilizó oxalato de calcio, cuyos patrones de fragmentación por tasas de pérdida de masa han sido reportadas por diversos autores [43, 44].

## 2.5 Calorimetría de combustión.

La calorimetría de combustión constituye una de las técnicas más reconocidas y ampliamente utilizadas para la determinación de la entalpía molar estándar de formación de un compuesto. Esta metodología permite medir, con un alto grado de exactitud y precisión, la energía liberada durante la reacción de combustión de compuestos que contienen en su estructura átomos como carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Dicha medición es posible gracias a la caracterización precisa del estado final de la reacción, lo que proporciona información fundamental sobre la cantidad de energía involucrada. A partir de los valores energéticos obtenidos, es posible calcular las entalpías molares estándar de combustión y de formación en fase cristalina, mediante la aplicación de las correcciones necesarias para ajustarse a condiciones estándar. Dada la relevancia de estos parámetros termodinámicos, resulta imprescindible describir con detalle el procedimiento experimental y los factores que puedan influir en la obtención de resultados precisos y confiables [45].

La técnica se fundamenta en la reacción de combustión en atmósfera de oxígeno, durante la cual se produce la ruptura completa del esqueleto carbonado del compuesto en estudio. Este proceso genera un cambio de temperatura en el sistema experimental, que se registra en función del tiempo. Estas mediciones permiten determinar con notable precisión la energía de combustión del compuesto analizado. En el caso de compuestos que contienen nitrógeno, el producto principal es ácido nítrico, mientras que los compuestos libres de otros elementos específicos generan únicamente dióxido de carbono gaseoso y agua líquida como productos de combustión [46].

Los sistemas calorimétricos empleados en este tipo de estudios pueden operar a presión constante o volumen constante, permitiendo obtener, respectivamente, cambios de entalpía ( $\Delta H$ ) o energía interna ( $\Delta U$ ). Estos sistemas, en términos generales, están integrados por tres componentes principales: el recipiente donde tiene lugar la reacción (bomba de combustión), el fluido térmico que transfiere la energía liberada y los alrededores (la chaqueta del sistema).

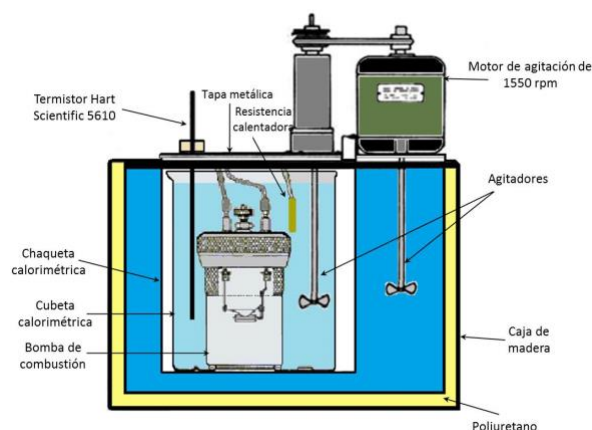
Existen diversos tipos de calorímetros diseñados para la determinación de la energía de combustión, los cuales se clasifican en función del modo de intercambio de calor en calorímetros adiabáticos, isoperibólicos y de flujo de calor. Los calorímetros isoperibólicos presentan ventajas específicas, ya que permiten mantener constante la temperatura de la chaqueta externa mientras se establece una diferencia con la del recipiente calorimétrico. Esta característica facilita un análisis detallado de los intercambios de calor, mediante el estudio de las curvas de temperatura en función del tiempo antes, durante y después de la reacción de combustión.

En el laboratorio de termoquímica de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) se utilizan calorímetros isoperibólicos. Estos pueden emplear bombas de diferentes diseños, como bombas rotatorias [47], semi-micro [48] o bomba estática [49]. En el presente estudio, se utilizó un calorímetro isoperibólico con bomba estática, seleccionada por sus características de robustez y precisión para la determinación de la energía de combustión de los compuestos objeto de análisis.

En la Figura 12, e presenta el esquema del calorímetro isoperibólico de bomba estática utilizado en este estudio, diseñado para garantizar precisión y confiabilidad en la determinación de la energía de combustión. Este sistema cuenta con una bomba de combustión modelo 1108 de Parr Instrument Company, fabricada en acero inoxidable con doble válvula y un volumen interno de  $0.345 \text{ dm}^3$ , que proporciona un entorno controlado para llevar a cabo la reacción de combustión.

La bomba se encuentra sumergida en una cubeta calorimétrica elaborada en latón con recubrimiento de cromo, con una capacidad interna de 3 L. Esta cubeta está integrada en una chaqueta calorimétrica metálica que minimiza las interacciones térmicas con el ambiente. Para optimizar el aislamiento, la chaqueta está recubierta con espuma de

poliuretano y contenida dentro de una caja de madera, lo que reduce significativamente las pérdidas de energía hacia el entorno.



**Figura 12.** Esquema del calorímetro de combustión de bomba estática.

El sistema se sella mediante una tapa metálica que incluye varios componentes esenciales: un agitador con una velocidad de operación de 1550 rpm para garantizar la homogeneidad térmica, una resistencia eléctrica que inicia y mantiene la reacción de combustión, así como las conexiones eléctricas necesarias para la ignición.

La temperatura en la chaqueta calorimétrica se regula de manera precisa mediante un recirculador Lauda RC 20 CS, que asegura una estabilidad térmica con desviaciones inferiores a 0.1 K. El monitoreo de la temperatura se lleva a cabo utilizando un termistor modelo Hart Scientific 5610, calibrado para un rango de 0 a 100 °C, el cual está conectado a un multímetro digital Agilent HP 34420A. Este equipo registra las mediciones de resistencia eléctrica, que posteriormente son convertidas en valores de temperatura empleando la ecuación de calibración:

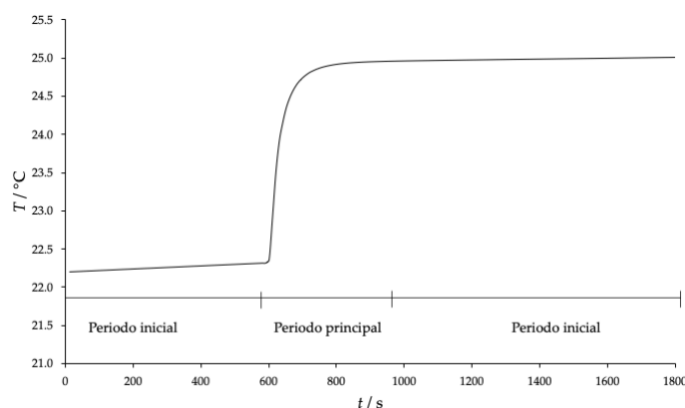
$$T = \frac{1}{A_0 + A_1 \ln(R_{\text{elect}}) + A_2 / \ln(R_{\text{elect}})^2 + A_3 / \ln(R_{\text{elect}})^3} \quad \text{Ec. 54}$$

donde  $T$  corresponde a la temperatura en Kelvin,  $R_{\text{elect}}$  representa la resistencia en ohms, y los coeficientes de calibración tienen los valores siguientes:  $A_0 = 1.1470783 \times 10^{-3}$ ,  $A_1 = 2.0286776 \times 10^{-4}$ ,  $A_2 = 3.922035 \times 10^{-6}$ , y  $A_3 = 7.8191371 \times 10^{-9}$  [50].

El multímetro está conectado a una computadora que permite el registro automático y continuo de los datos obtenidos, asegurando la precisión y confiabilidad de las mediciones durante el desarrollo del experimento.

### 2.5.1 Termograma de combustión.

Durante la realización de un experimento de combustión en un calorímetro isoperibólico, la energía liberada por la reacción provoca un aumento en la temperatura del agua que rodea la bomba calorimétrica. Este incremento térmico, registrado como función del tiempo, permite identificar diferentes etapas del proceso térmico asociado a la combustión. El agua circundante actúa como el medio de transferencia de energía, facilitando la medición de las variaciones de temperatura antes, durante y después de la reacción. La representación gráfica de estos datos se conoce como termograma, como el que se muestra en la Figura 13.



**Figura 13.** Termograma de una reacción de combustión.

El termograma consta de tres periodos diferenciados:

1. Periodo inicial: En esta etapa, el aumento de temperatura se atribuye principalmente a efectos como la agitación mecánica, el autocalentamiento del sensor de medición y la transferencia de energía entre el calorímetro y su entorno (fuga térmica).
2. Periodo principal: Este periodo está dominado por la reacción de combustión en el interior de la bomba calorimétrica, siendo esta la principal fuente de incremento de temperatura en esta fase.
3. Periodo final: En la última etapa, el aumento de temperatura vuelve a estar influenciado por efectos similares a los del periodo inicial, como la agitación y la fuga térmica. Sin embargo, la pendiente correspondiente a esta etapa es generalmente menor, debido a que la diferencia de temperatura entre el interior del calorímetro y la chaqueta es inferior a la observada al inicio del experimento.

Para determinar el aumento de temperatura asociado exclusivamente a la reacción de combustión, es necesario eliminar las contribuciones de efectos no deseados, como la agitación, la fuga térmica y el autocalentamiento del termistor.

### 2.5.2 Corrección al estado estándar.

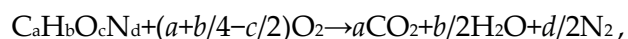
La energía de combustión medida experimentalmente en un calorímetro isoperibólico no representa directamente los valores termoquímicos estándar, ya que las condiciones reales de la reacción difieren de aquellas definidas en el estado estándar (1 bar a  $T_{ref}$ ). Las propiedades termoquímicas reportadas en la literatura están relacionadas con procesos idealizados, donde todos los reactivos y productos se encuentran en su estado estándar. Sin embargo, en la práctica, la combustión completa de una sustancia requiere un exceso de oxígeno a presiones elevadas, generalmente superiores a 2.5 MPa, y las condiciones no son isotérmicas, ya que las temperaturas iniciales y finales del sistema difieren.

Por lo tanto, la energía medida en el experimento puede desviarse significativamente de la energía correspondiente a la reacción de combustión en condiciones estándar. Este problema fue abordado por Washburn en 1933 en su artículo "Standard States for Bomb Calorimetry" [51], donde desarrolló un conjunto de correcciones conocidas como las "Correcciones de Washburn" o "Reducción de Washburn". Estas correcciones fueron diseñadas inicialmente para combustiones de compuestos formados por carbono, hidrógeno y oxígeno, y se referían a una temperatura de referencia de 20 °C.

Posteriormente, en 1951, Jhonson & Prosen [52] extendió las correcciones de Washburn para incluir compuestos que también contuvieran nitrógeno en su estructura molecular. En 1953, Hubbard, Scott y Waddington [46] ampliaron esta metodología para tratar compuestos que incluían átomos de azufre, ajustándola a una temperatura de referencia de 25 °C.

El procedimiento en la bomba calorimétrica consiste en introducir la sustancia bajo análisis, generalmente descrita por la fórmula general  $C_aH_bO_cS_dN_e$ , junto con un exceso de oxígeno, nitrógeno y agua. Durante la combustión, los productos formados incluyen dióxido de carbono, agua y, en algunos casos, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido nitroso. El incremento de temperatura del medio que rodea la bomba, medido experimentalmente, está relacionado con la energía liberada en forma de calor mediante la constante de calibración del calorímetro. Este calor corresponde a la disminución de energía interna del contenido de la bomba desde un estado inicial antes de la reacción hasta un estado final después de la reacción.

Para obtener el cambio de energía interna en condiciones estándar, es necesario idealizar la reacción como isotérmica a 298.15 K, donde los reactivos y productos están en sus estados estándar. En esta reacción idealizada, una unidad de sustancia reacciona con oxígeno gaseoso puro y agua líquida, ambos en su estado estándar, para producir dióxido de carbono gaseoso puro, una solución acuosa de nitrógeno gaseoso en su estado estándar. La ecuación general para este proceso es:



Ec. 55

donde el cambio de energía interna asociado,  $\Delta_c U$ , se denomina "energía de la reacción de combustión idealizada".

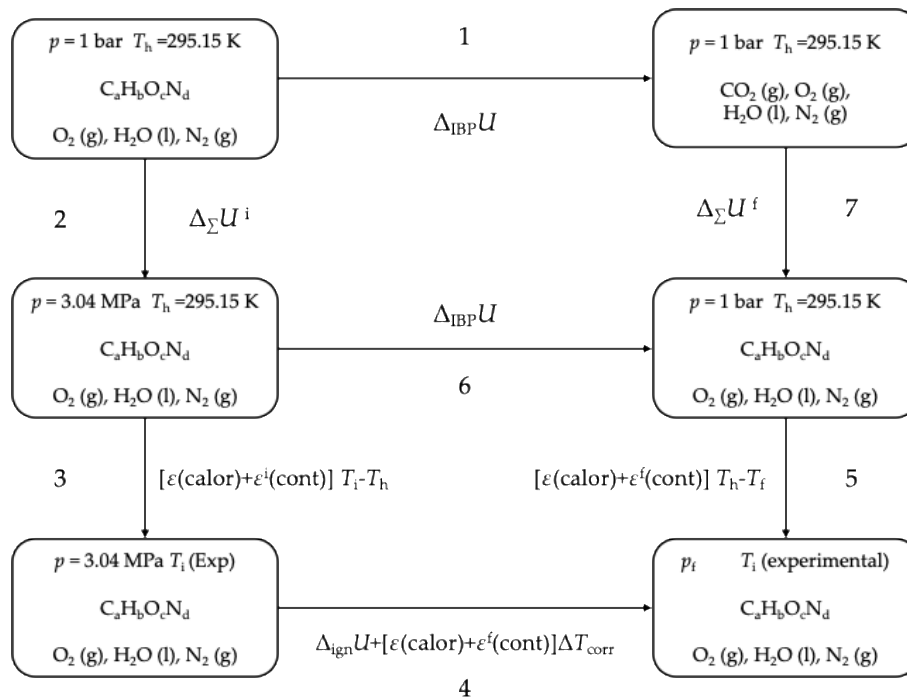
Este modelo supone que la reacción ocurre a través de una serie de procesos, donde uno corresponde al proceso real en la bomba calorimétrica y los demás son rutas teóricas para ajustar las condiciones experimentales a las condiciones estándar.

1. El primer paso consiste en preparar los reactivos —sustancia, oxígeno, nitrógeno y agua en sus estados estándar y llevarlos a una temperatura de referencia, generalmente 298.15 K.
2. El segundo paso consiste en introducir estos reactivos en la bomba calorimétrica, alcanzando un equilibrio definido por tres fases:
  - Fase sólida o líquida: Compuesta por la sustancia pura.
  - Fase gaseosa: Compuesta por oxígeno, nitrógeno y vapor de agua.
  - Fase líquida: Agua saturada con oxígeno y nitrógeno disueltos.
3. En el tercer paso, el sistema inicial se lleva desde el equilibrio definido a la temperatura inicial del experimento real en la bomba calorimétrica ( $T_i$ ), permitiendo que se inicie el proceso de combustión bajo las condiciones específicas del sistema experimental.
4. En un cuarto paso se desarrolla el proceso real de la bomba calorimétrica, durante el cual tiene lugar la reacción de combustión. En esta etapa, la mezcla original presente en el interior de la bomba evoluciona hacia su estado final real, experimentando un incremento de temperatura desde un valor inicial  $T_i$  hasta la temperatura final  $T_f$ . Como resultado, al culminar este proceso, pueden distinguirse dos fases:
  - Fase gaseosa: Formada por oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua.
  - Fase líquida: Consiste en una disolución acuosa que incluye ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido nitroso, saturada con oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno disueltos.
5. El quinto paso implica llevar el contenido final de la bomba, que se halla en equilibrio a la temperatura  $T_f$ , hasta un estado de equilibrio a una temperatura estándar  $T_h$ .
6. En el sexto paso, tanto el ácido nítrico como el ácido nitroso se descomponen en oxígeno, nitrógeno y agua. Posteriormente, se extraen el oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno del interior de la bomba, ajustándolos individualmente a sus estados estándar a la temperatura  $T_h$ . Por su parte, el agua y el ácido sulfúrico se retiran en forma de una solución acuosa de ácido sulfúrico a 1 bar de presión. Dicha solución

es acondicionada a una concentración específica mediante la adición o remoción isotérmica de agua líquida, también en estado estándar y a la temperatura  $T_h$ . En el caso de que el compuesto contenga sólo nitrógeno, en vez de ácido sulfúrico se eliminarían los ácidos nítrico y nitroso, llevando luego estos componentes a sus estados estándar en  $T_h$ .

La transformación neta a lo largo de esta sucesión de procesos equivale a la reacción de combustión idealizada, por lo que la suma de todos los cambios en la energía interna asociados a estas etapas se corresponde con la energía de la reacción de combustión idealizada,  $\Delta_c U^\circ$ .

El proceso real en la bomba, junto con los pasos tercero y quinto, constituye lo que se denomina el proceso isotérmico de la bomba. Los cambios de energía interna asociados a los pasos segundo y séptimo se conocen como correcciones de Washburn.



**Figura 14.** Trayectorias teóricas propuestas para determinar el valor de  $\Delta_c U^\circ$ .

La suma de estas correcciones, aplicada al cambio de la energía interna del proceso isotérmico de la bomba, proporciona el valor buscado, es decir,  $\Delta_c U^\circ$ . Calcular las correcciones de Washburn requiere conocer la variación de la energía interna en dichos procesos teóricos. La Figura 14 ilustra con mayor claridad la secuencia seguida [53].

Finalmente, el fundamento para determinar la energía estándar de combustión mediante esta metodología radica en el hecho de que la energía es una función de estado.

Esto implica que la variación de la energía al pasar de un estado inicial a uno final no depende del camino seguido, permitiendo así aplicar el proceso descrito para obtener de manera rigurosa la energía de combustión estándar.

Los estados estándar se definen de la siguiente manera:

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

En el análisis se consideran todas las correcciones que deben aplicarse a los datos experimentales, incluyendo correcciones calorimétricas, termoquímicas y, por supuesto, las de Washburn. Se lleva a cabo un tratamiento completo y riguroso de todas las variables y factores involucrados, donde la única limitante es la precisión alcanzada experimentalmente. Este tratamiento se compone de 100 pasos:

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

Uno de los pasos fundamentales es el cálculo de la energía del proceso isotérmico de la bomba,  $\Delta_{BP}U$ , representado por el proceso número 6 en la figura 14. Dado que la energía es una función de estado, resulta posible determinarla trazando una ruta teórica. En este caso, se plantea una trayectoria que comprende los procesos 3, 4 y 5. En el proceso 3, la temperatura del sistema varía de  $T_h$  a  $T_i$ . En el proceso 4 tiene lugar la reacción real dentro de la bomba, con el incremento de la temperatura desde  $T_i$  hasta  $T_f$ . Finalmente, en el proceso 5 la temperatura pasa de  $T_f$  a  $T_h$ , llevando al sistema al estado final del proceso isotérmico de la bomba.

La Figura 14 muestra el cambio de energía para cada uno de estos procesos. De este modo, el cambio de energía del proceso isotérmico de la bomba es la suma de los cambios de energía correspondientes a los procesos 3, 4 y 5, suma que se encuentra expresada en la ecuación:

$$\Delta_{BP}U = \varepsilon(\text{Calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \varepsilon^i(\text{Cont})(T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{Cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta_{\text{ign}}U. \quad \text{Ec. 56}$$

En la ecuación correspondiente,  $\varepsilon(\text{Calor})$  representa el equivalente calorimétrico, mientras que  $\varepsilon^i(\text{Cont})$  y  $\varepsilon^f(\text{Cont})$  se refieren a los equivalentes del contenido de la bomba en sus estados inicial y final, respectivamente. Las temperaturas inicial y final del experimento de

combustión se denotan como  $T_i$  y  $T_f$ , mientras que  $\Delta T_{\text{corr}}$  es el término de corrección de la temperatura y  $\Delta_{\text{ign}}U$  corresponde a la energía suministrada para la ignición.

Una vez determinado el cambio de energía del proceso isotérmico, es posible calcular la energía estándar de combustión,  $\Delta_c U^\circ$ , siguiendo la ruta teórica definida por los pasos 2, 6 y 7. La ecuación que representa esta ruta es:

$$m\Delta_{cu}^\circ(T_h = 298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{IBP}}U + \Delta_\Sigma U^i + \Delta_\Sigma U^f = \Delta_{\text{IBP}}U + \Delta_\Sigma U. \quad \text{Ec. 57}$$

En la ecuación mencionada,  $\Delta_\Sigma U^i$  y  $\Delta_\Sigma U^f$  representan las correcciones asociadas a los estados inicial y final de la bomba, respectivamente, mientras que  $\Delta_\Sigma U$  es la suma total de estos dos términos.

A partir del valor obtenido con la Ec. 57, sólo resta descontar la contribución energética de los materiales auxiliares empleados en el experimento de combustión (por ejemplo, algodón, polietileno, vaselina, etc.). En el caso de compuestos que contengan nitrógeno, además se debe incorporar la contribución debida a la energía de descomposición del ácido nítrico. Por lo tanto, la ecuación para el cálculo de la energía de combustión se modifica para dar lugar a la ecuación:

$$m\Delta_{cu}^\circ(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{IBP}}U + \Delta_\Sigma U - m\Delta_{cu}^\circ(\text{algodón}) - m\Delta_{cu}^\circ(\text{polietileno}) - m\Delta_{cu}^\circ(\text{parafina}) - \Delta_{\text{dec}}U^\circ(\text{HNO}_3) \quad \text{Ec. 58}$$

Donde  $m$  es la masa de la muestra;  $\Delta_{cu}^\circ(298.15 \text{ K})$  el cambio estándar de energía interna de combustión de la muestra a 298,15 K;  $\Delta_{\text{IBP}}U$  es la energía del proceso isotérmico de la bomba;  $\Delta_\Sigma U$  las contribuciones energéticas adicionales;  $\Delta_{cu}^\circ(\text{algodón})$ ,  $\Delta_{cu}^\circ(\text{polietileno})$  y  $\Delta_{cu}^\circ(\text{parafina})$  las energías de combustión por unidad de masa de estos materiales auxiliares, que se deben restar para obtener el valor correspondiente sólo a la muestra; y  $\Delta_{\text{dec}}U^\circ(\text{HNO}_3)$  la corrección por la formación y descomposición del ácido nítrico, necesaria cuando el compuesto contiene nitrógeno.

### 3. Desarrollo experimental.

#### 3.1 Purificación de los compuestos de estudio.

El Metil-*p*-cianobenzoato (CAS 1129-35-7), el *p*-Acetilbenzoniitrilo (CAS 1443-80-7), el *p*-Metoxibenzoniitrilo (CAS 874-90-8), el ácido 1,4-benzodioxano-6-carboxílico (CAS 4442-54-0) y el ácido 1,4-benzodioxano-5-carboxílico (CAS 4442-53-9) fueron adquiridos a través de Sigma Aldrich. Para su análisis, todos los compuestos fueron tratados mediante un proceso de purificación para garantizar su alta pureza, utilizando dos técnicas principales: recristalización y sublimación a presión reducida.

El *p*-Acetilbenzoniitrilo y el *p*-Metoxibenzoniitrilo fueron purificados mediante recristalización utilizando una mezcla de agua y etanol en una proporción de 1:1 y 2:1, respectivamente. Por otro lado, el Metil *p*-cianobenzoato, el ácido 1,4-benzodioxano-6-carboxílico y el ácido 1,4-benzodioxano-5-carboxílico fueron purificados mediante sublimación a presión reducida.

Después de la purificación, todos los compuestos fueron secados en un desecador durante 24 horas para eliminar cualquier humedad residual. Finalmente, las muestras fueron pulverizadas para facilitar su manejo y preparación para los experimentos posteriores.

#### 3.2 Calorimetría diferencial de barrido.

##### 3.2.1 Calibración.

Los experimentos de calorimetría diferencial de barrido se realizaron utilizando un **DSC Q-2000**, cuya configuración se muestra en la Figura 13. Previo a la ejecución de los experimentos, se llevó a cabo un procedimiento de calibración del equipo, el cual consta de tres etapas:

1. **Establecimiento del intervalo de temperatura:** En esta primera etapa, se define el intervalo de temperatura en el cual operará el equipo.
2. **Calibración del flujo de calor:** Se calibra determinando las capacidades caloríficas de dos muestras de zafiro.
3. **Fijación de puntos de temperatura:** En esta última etapa, se establecen los puntos de referencia de temperatura.

Considerando lo anterior y con el objetivo de optimizar y diversificar las técnicas en el laboratorio de termoquímica, fue necesario ampliar la cantidad de puntos de temperatura de fusión dentro del intervalo de 183.15 K a 673.15 K. Para ello, se utilizaron cinco materiales de referencia, de los cuales tres eran estándares primarios y dos estándares secundarios.

Para la primera etapa, se realizó una limpieza general del horno del equipo seguida de un calentamiento a  $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  en el intervalo mencionado. Cabe destacar que este proceso se llevó a cabo sin celdas, es decir, con el horno completamente vacío.

En la segunda etapa, se emplearon dos zafiros: uno con una masa de 107.56 mg, colocado en la posición de la celda de muestra, y otro de 108.86 mg, situado en la celda de referencia, utilizando parámetros similares a los del paso anterior.

Para la etapa final, se seleccionaron materiales de referencia que cumplieran con las características requeridas (ver Calibración del calorímetro diferencial de barrido.). Se utilizaron indio ( $T_{\text{fus}} = 429.75 \text{ K}$ ) como estándar primario, estaño ( $T_{\text{fus}} = 505.08 \text{ K}$ ) también como estándar primario y galio ( $T_{\text{fus}} = 302.91 \text{ K}$ ) como estándar secundario, siguiendo la recomendación de Sabbah *et al.* [54]. Además, para los puntos de referencia cercanos a 273.15 K, se siguió la sugerencia de los grupos de Hakvoort *et al* [55] y Westrum Jr *et al.* [56], quienes sugieren el uso de adamantano por su transición sólido-sólido ( $T_{\text{trans}} = 204 \text{ K}$ ) y el ciclohexano por su punto de fusión ( $T_{\text{fus}} = 279.81 \text{ K}$ ). "Cada uno de estos calibrantes fue colocado en celdas de aluminio herméticamente selladas, con cantidades de entre 1 y 5 mg del material a analizar. La rapidez de calentamiento fue de  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  en un intervalo de 15 K por debajo y por encima de la temperatura de fusión de cada material de referencia y bajo un flujo de nitrógeno de  $50 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

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

La determinación de la pureza, fracción molar ( $x_a$ ), temperatura de fusión ( $T_{\text{fus}}$ ) y entalpía de fusión ( $\Delta_{\text{fus}}H_m$ ) de los compuestos objeto de estudio se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido, utilizando el equipo DSC-Q2000 (Figura 15), cuya calibración se describió en el apartado anterior.

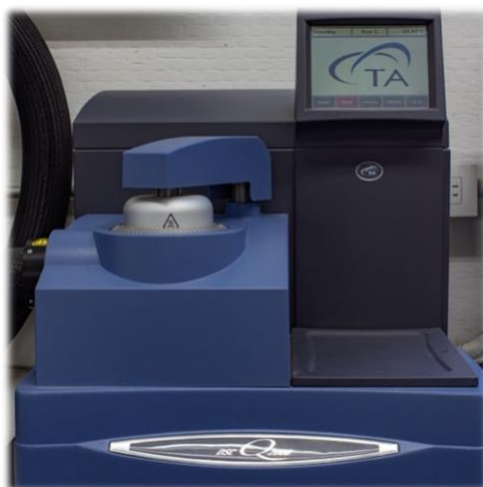


Figura 15. Calorímetro diferencial de barrido - Q2000 de TA Instruments.

Para cada compuesto presentado en este estudio, se llevaron a cabo cinco experimentos de barrido. El procedimiento experimental consistió en pesar muestras de (1–3) mg del compuesto de interés utilizando una balanza Mettler Toledo UMX2, con una precisión de  $\pm 0.1$   $\mu\text{g}$ . Las muestras se colocaron en celdas de aluminio, que posteriormente fue sellada herméticamente y se posicionaron en los porta muestras del calorímetro.

Los análisis se efectuaron en un intervalo de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 15 K por encima del punto de fusión reportado por el proveedor, con una rapidez de calentamiento de 2 K/min. Todos los experimentos se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno, con un flujo de  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

El análisis de los termogramas obtenidos mostró la presencia de un pico endotérmico. Este se evaluó mediante el método de fusión fraccionada [57, 58] y la ecuación de van't Hoff [59] para determinar la fracción molar y los demás parámetros de fusión. La fiabilidad de esta metodología ha sido demostrada por diferentes autores [60, 61, 62].

### 3.2.3 Capacidad calorífica.

Se llevaron a cabo mediciones experimentales de las capacidades caloríficas en fase cristalina de los seis compuestos estudiados utilizando el calorímetro DSC-Q2000 de TA Instruments, cuya calibración se describió en la sección Calibración. Aplicando el método absoluto de los dos pasos, se puede calcular la capacidad calorífica específica de la muestra ( $c_s$ ), siguiendo la Ec. 38. En esta ecuación,  $K_\Phi(T)$  es el factor de calibración,  $\Phi_0$  es la tasa de flujo de calor de la línea base (usando una celda vacía),  $\Phi_s$  es la tasa de flujo de calor en la celda de muestra,  $\beta$  es la rapidez de calentamiento y  $m_s$  es la masa de la muestra.

Las capacidades caloríficas del metil *p*-cianobenzoato fueron determinadas en un intervalo de 266 a 332 K, el *p*-acetilbenzocitrilo entre 266 y 320 K, y el *p*-metoxibenzoitrilo entre 270 y 315 K. Para los derivados de benzodioxano, el 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico fue evaluado entre 220 y 340 K, al igual que el 6-nitro-1,4-benzodioxano. Como sustancia de referencia para calcular  $K_\Phi(T)$  se utilizó zafiro sintético ( $\alpha$ -óxido de aluminio) de alta pureza [54]. Para cada experimento se utilizaron celdas de aluminio herméticamente selladas, con masas de (5 – 10) mg. En todos los experimentos se aplicó la rapidez de calentamiento recomendada por Höhne *et al.* [17], de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , con periodos isotérmicos de 10 minutos al inicio y al final de cada experimento, siguiendo la metodología revisada recientemente por Bernardes *et al.* [63], bajo un flujo de nitrógeno de  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

Las masas de todas las muestras en los experimentos de calorimetría diferencial de barrido fueron medidas en una balanza Mettler Toledo UMX2, con una precisión de  $\pm 0.1$   $\mu\text{g}$ .

### 3.3 Estimación de las presiones de vapor por análisis termogravimétrico.

Como se mencionó en el apartado “Presiones de vapor y análisis termogravimétrico”, es posible estimar las presiones de vapor de las sustancias utilizando la ecuación  $p = kv$ . El primer paso para implementar esta metodología consistió en determinar el valor de la constante de proporcionalidad  $k$ . Para ello, se seleccionaron dos compuestos cuyas presiones de vapor han sido ampliamente estudiadas: antraceno y ácido benzoico, utilizando valores en intervalos de temperatura previamente conocidos.

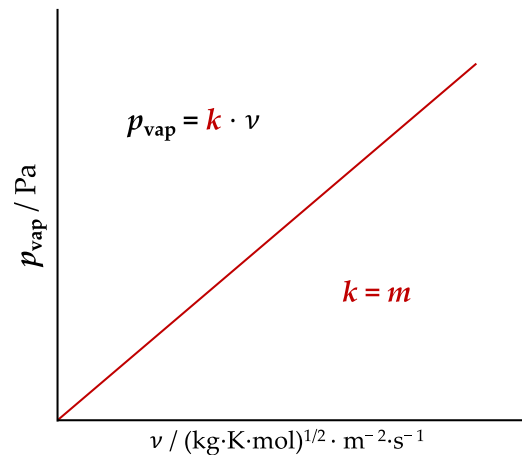


Figura 16. Gráfica de línea recta de  $p$  vs  $v$ .

El cálculo de  $v$ , definido en función de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) y la temperatura ( $T$ ), se realizó mediante termogravimetría en un régimen isotérmico, técnica reconocida por su precisión en la medición de estas variables [64, 65].

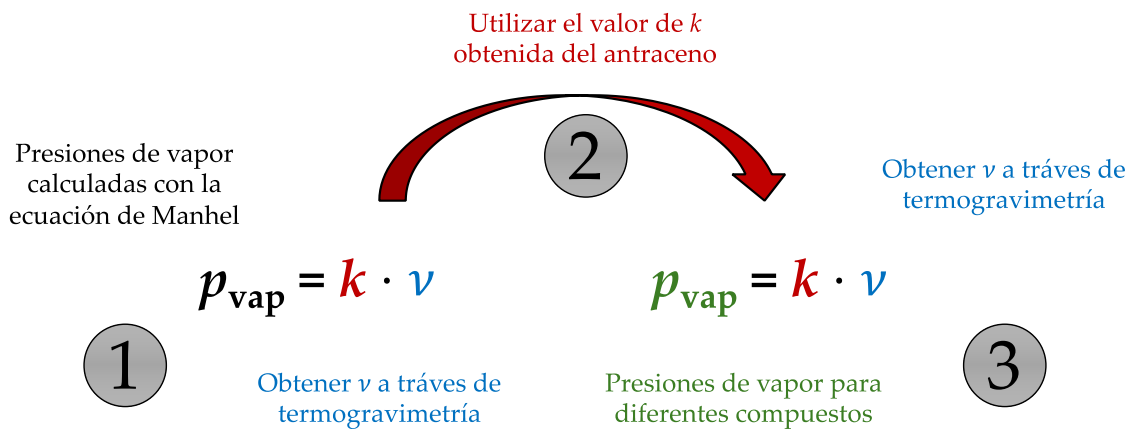


Figura 17. Esquema metodológico general para la obtención de presiones de vapor mediante termogravimetría.

Con las presiones de vapor y los valores de  $v$ , se construyó una gráfica lineal de  $p$  vs.  $v$  (Figura 16), cuya pendiente permitió determinar los valores de  $k$  para cada sustancia de calibración. Posteriormente, los valores de  $k$  se utilizaron para estimar presiones de vapor en compuestos adicionales.

Posteriormente, los valores de  $k$  se emplearon para estimar presiones de vapor en compuestos adicionales. Para ello, se calcularon los valores de  $v$  mediante termogravimetría y, mediante el producto  $kv$ , se obtuvieron las presiones de vapor de nuevas sustancias (Esquema general en Figura 17).

### 3.3.1 Sustancias de calibración y validación.

Para esta parte del trabajo, se seleccionaron el antraceno y el ácido benzoico como sustancias de calibración para determinar  $k$ , ya que sus presiones de vapor han sido ampliamente estudiadas y son estándares recomendados para la determinación de entalpías de cambio de fase. Las constantes de proporcionalidad se calcularon en intervalos de temperatura de 313.15 K a 340.65 para el ácido benzoico y de 338.15 K a 373.15 K para el antraceno (Figura 18).

Dado el amplio estudio sobre las presiones de vapor del antraceno, Manhel *et al.* [66], propusieron una ecuación para calcular dichas presiones a distintas temperaturas, la cual se utilizó como referencia para determinar el valor de  $k$  de esta sustancia.

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \left(1 - \frac{T^\circ}{T/K}\right) \exp\left[\sum_{i=0}^n A_i \left(\frac{T}{K}\right)^i\right] \quad \text{Ec. 59}$$

En donde  $p^\circ = 1$  Pa,  $T^\circ = 361$  K,  $A_1 = -0.1783097 \times 10^{-3}$ ,  $A_2 = 0.03142449 \times 10^{-6}$ . Los resultados del cálculo de la presión de vapor en función de la temperatura a través de esta ecuación se presentan en Tabla 14.

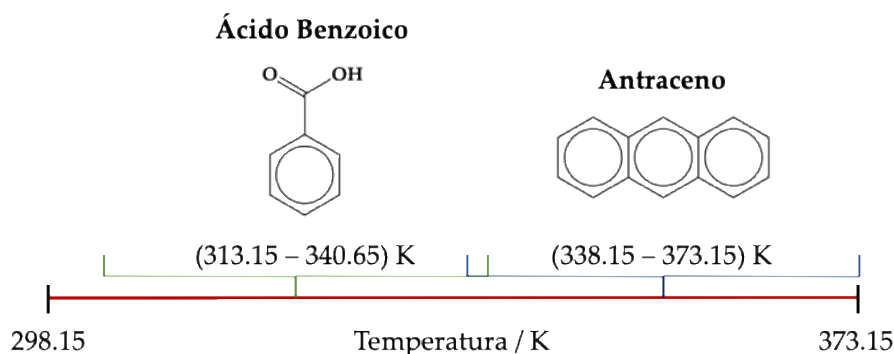
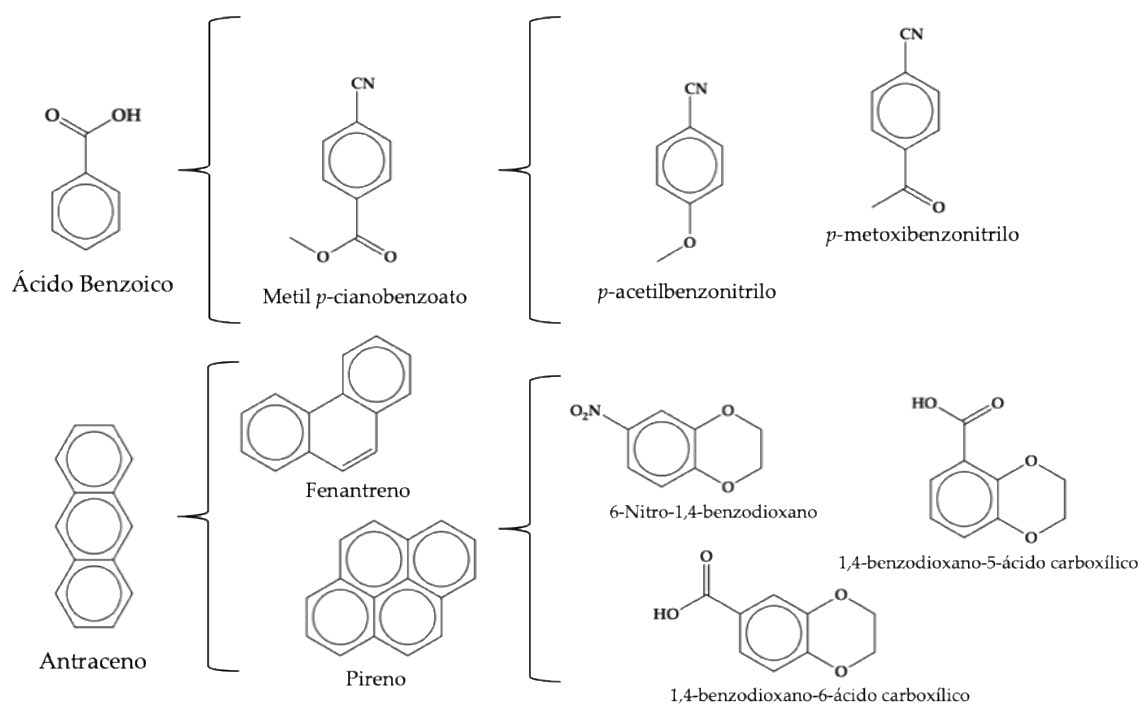


Figura 18. Compuestos e intervalos de temperatura para la determinación de las constantes  $k$ .

Por otro lado, para el ácido benzoico, las presiones de referencia se obtuvieron de Monte *et al.* [67], quienes las determinaron mediante métodos de torsión y efusión. Estas constantes se validaron utilizando compuestos adicionales, confirmando la viabilidad de esta metodología para estimar presiones de vapor a presión atmosférica.

Las constantes obtenidas fueron validadas con compuestos adicionales. Para  $k_{a,\text{benzoico}}$ , se estimaron las presiones de vapor del metil-*p*-cianobenzoato, cuyos resultados fueron comparados con los reportados por Almeida & Monte [68]. Posteriormente, se empleó el mismo método para determinar las presiones del *p*-acetilbenzocianuro y *p*-metoxibenzoato (Figura 19).



**Figura 19.** Aplicación de las constantes  $k$  para ácido benzoico y antraceno en la estimación de presiones de vapor.

En cuanto a  $k_{\text{antraceno}}$ , inicialmente se utilizó para estimar las presiones de vapor de dos compuestos de prueba: pireno y fenantreno. Tras validar los resultados obtenidos, este valor se aplicó para estimar las presiones de vapor de tres compuestos adicionales: 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico, 1,4-benzodioxano-6-ácido carboxílico y 6-nitro-1,4-benzodioxano.

Finalmente, las presiones de vapor estimadas para cada compuesto se obtuvieron mediante el producto  $p = kv$ , donde  $v$  se calculó experimentalmente a partir de la tasa de pérdida de masa medida por termogravimetría. Este enfoque demostró ser una herramienta robusta para correlacionar las propiedades estructurales de los compuestos con sus parámetros termoquímicos.

### 3.4 Calorimetría de combustión.

Para determinar las energías de combustión de los compuestos estudiados, se utilizó un calorímetro isoperibólico equipado con una bomba estática modelo Parr 1108, la cual cuenta con un volumen interno de 0.345 dm<sup>3</sup>, fabricado en acero inoxidable. Este calorímetro ha sido detalladamente descrito en estudios anteriores [49].

#### 3.4.1 Calibración del calorímetro de combustión.

Antes de los experimentos se llevó a cabo la calibración del calorímetro isoperibólico, con el propósito de establecer la relación entre la energía transferida por el sistema debido a la reacción de combustión y el incremento de temperatura asociado ( $\mathcal{E}_{\text{calor}}$ ). La calibración se realizó a través de siete experimentos de combustión utilizando ácido benzoico (NIST SRM 39j), el cual presenta una energía de combustión específica bajo condiciones certificadas de  $\Delta_{\text{c}u}^{\circ} = -(26\,434 \pm 3.0) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [69]. Cada experimento fue con pastillas de aproximadamente un gramo de compuesto.

La ecuación utilizada para obtener el equivalente en energía  $\varepsilon$  (calor) es:

$$\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) = \Delta_{\text{BPP}}U - \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) - \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta_{\text{Ign}}U \quad \text{Ec. 60}$$

#### 3.4.2 Experimentos de combustión de los compuestos estudiados.

Una vez calibrado el equipo, se procedió a realizar los experimentos de combustión en el calorímetro de bomba estática. En primer lugar, el crisol de platino y el hilo de platino (aproximadamente 5 cm de longitud) se expusieron directamente a la llama de un mechero durante varios minutos, con el fin de eliminar cualquier tipo de impurezas. Posteriormente, se pesaron el crisol de platino, la pastilla del compuesto a estudiar y el hilo de algodón utilizado como mecha de ignición. Este último presenta una fórmula empírica  $\text{CH}_{1.742}\text{O}_{0.921}$  y una energía de combustión de  $\Delta_{\text{c}u}^{\circ} = -(16\,954.1 \pm 3.1) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , valor determinado en investigaciones previas [70]. Todas estas mediciones se llevaron a cabo empleando una balanza Sartorius ME 215S (precisión  $\pm 0.01 \text{ mg}$ ), tras lo cual se aplicaron las correcciones pertinentes para considerar el empuje del aire [71].

Una vez calibrado el equipo, se procedió a realizar los experimentos de combustión en el calorímetro de bomba estática. En primer lugar, el crisol de platino y el hilo de platino (aproximadamente 5 cm de longitud) se expusieron directamente a la llama de un mechero durante varios minutos, con el fin de eliminar cualquier tipo de impurezas. Posteriormente, se pesaron el crisol de platino, la pastilla del compuesto a estudiar y el hilo de algodón

utilizado como mecha de ignición. Este último presenta una fórmula empírica  $\text{CH}_{1.742}\text{O}_{0.9^2_1}$  y una energía de combustión de  $\Delta_c U^\circ = -(16\,954.1 \pm 3.1) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , valor determinado en investigaciones previas [62]. Todas estas mediciones se llevaron a cabo empleando una balanza Sartorius ME 215S (precisión  $\pm 0.01 \text{ mg}$ ), tras lo cual se aplicaron las correcciones pertinentes para considerar el empuje del aire.

La pastilla del compuesto se colocó sobre el crisol, se dispuso el hilo de algodón como mecha y se conectó el hilo de platino para cerrar el circuito eléctrico en el cabezal de la bomba. Seguidamente, se añadieron  $1.0 \text{ cm}^3$  de agua desionizada en el interior de la bomba, la cual se selló herméticamente. Antes de iniciar el experimento, se purgó la bomba con oxígeno de alta pureza ( $x = 0.99999$ ) durante 5 minutos, con el propósito de desplazar el aire atmosférico. Una vez completada la purga, se presurizó la bomba con oxígeno de la misma calidad hasta alcanzar  $3.04 \text{ MPa}$ .

La bomba preparada se colocó en su cubeta calorimétrica, a la cual se agregaron  $2 \text{ kg}$  de agua destilada, medida en una balanza Sartorius BP 12000 S (precisión  $\pm 0.1 \text{ g}$ ). La temperatura inicial del sistema fue de  $295.35 \text{ K}$  y luego, mediante un recirculador RC 20 CS Lauda, se ajustó hasta  $298.15 \text{ K}$ . Durante la etapa de estabilización térmica, se agitó el agua del sistema y se registraron 60 lecturas de temperatura a intervalos regulares para confirmar la condición de equilibrio. Alcanzada la estabilidad térmica, se suministró la energía de ignición para iniciar la reacción de combustión y se tomaron 120 lecturas de temperatura adicionales, completando así un total de 180 mediciones.

Una vez finalizada la reacción, se analizó el termograma resultante, se determinó el incremento de temperatura corregido y se aplicaron las correcciones necesarias, incluyendo las de Washburn.

### 3.4.3 Energía de combustión.

Para calcular el valor de la energía de combustión, es necesario establecer el incremento corregido de temperatura,  $\Delta T_c$ , durante el período principal, esto es, eliminando las variaciones de temperatura debidas a los procesos que no corresponden a la combustión ( $\Delta T_{\text{corr}}$ ), que ya fueron mencionados con anterioridad:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} + \Delta T_{\text{corr}} \quad \text{Ec. 61}$$

La  $\Delta T_{\text{corr}}$  se puede calcular a partir de la Ec. 62, la cual se basa en la ley de enfriamiento de Newton:

$$\Delta T_{\text{corr}} = -[g_f + k(T_{t_c} - T_m)](t_c - t_b) \quad \text{Ec. 62}$$

En el contexto de la presente investigación, la ecuación 59, se utiliza para realizar una corrección de temperatura ( $\Delta T_{\text{corr}}$ ) en sistemas donde existen variaciones térmicas que podrían afectar la precisión de las mediciones. Los términos de la ecuación son definidos de la siguiente manera:  $g_f$  representa un factor de ajuste específico, posiblemente relacionado con las propiedades geométricas del sistema o las características del material en estudio,  $k$  es una constante asociada al coeficiente de transferencia de calor,  $T_{t_c}$  corresponde a una temperatura de referencia, en tanto que  $T_m$  es la temperatura media del sistema en equilibrio,  $t_c$  y  $t_b$  representan el tiempo de control y el tiempo inicial, respectivamente, marcando los intervalos en los cuales se realiza la corrección.

El cálculo de las energías estándar de combustión se realizó siguiendo el procedimiento desarrollado por Hubbard [46], que consideraba la corrección de temperatura mediante el método de Regnault-Pfaundler [72]. Además, se realizaron correcciones de Washburn utilizando la herramienta web recomendada por el NIST [73].

Las masas atómicas relativas utilizadas siguieron las recomendaciones de la comisión de la IUPAC 2021 [74]. El valor de  $(\partial U/\partial p)_T$  para los derivados del benzonitrilo se asumió como  $(-0.2) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ , el cual es un valor usual para compuestos orgánicos [51]. La capacidad calorífica para el Metil *p*-cianobenzoato fue de  $1.3334 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $1.3949 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  para *p*-Acetilbenzonitrilo, y  $1.6515 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  para *p*-Metoxibenzonitrilo, las cuales fueron determinadas en este estudio. Las densidades utilizadas fueron  $1.133 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  Metil *p*-cianobenzoato,  $1.167 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  para *p*-Acetilbenzonitrilo, y  $1.094 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  para *p*-Metoxibenzonitrilo [75].

En la Tabla 1 se presentan los datos experimentales empleados en los cálculos por calorimetría de combustión.

**Tabla 1.** Propiedades físicas de los compuestos y materiales en el proceso de combustión y los parámetros a  $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ .

Compuesto	Fórmula condensada	$M^a$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$-(\partial U/\partial P)_T$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$	$C_{p,m}(298.15 \text{ K})$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
metil <i>p</i> -cianobenzoato (cr)	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$	161.1569	1.133 <sup>b</sup>	0.2 <sup>d</sup>	214.86 <sup>f</sup> $\pm$ 9.6
<i>p</i> - acetilbenzonitrilo (cr)	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$	145.1575	1.167 <sup>b</sup>	0.2 <sup>d</sup>	202.04 <sup>f</sup> $\pm$ 12.5
<i>p</i> -metoxibenzonitrilo (cr)	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$	133.1469	1.094 <sup>b</sup>	0.2 <sup>d</sup>	219.80 <sup>f</sup> $\pm$ 10.9
ácido benzoico (cr)	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122.1234	1.32 <sup>c</sup>	0.115 <sup>c</sup>	149.41 <sup>e</sup> $\pm$ 6.8
algodón (s)	$\text{CH}_{1.742}\text{O}_{0.921}$	28.502	1.50 <sup>c</sup>	0.289 <sup>c</sup>	74.700 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Masa molar calculada utilizando los valores recomendados por la IUPAC 2021 [74].

<sup>b</sup> Valor tomado de la referencia [76] a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

<sup>c</sup> Valor tomado de la referencia [77] a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

<sup>d</sup> Valor tomado de la referencia [51] a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

<sup>e</sup> Valor tomado de la referencia [78] a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

<sup>f</sup> Valor experimental obtenido en este trabajo.

Al finalizar cada experimento, se recuperó la fase líquida resultante, incluyendo el agua utilizada para el enjuague interno de la bomba y su cabezal. Esta solución se transfirió a un matraz y se completó el volumen hasta  $100\text{ cm}^3$ . A continuación, se determinó la acidez total mediante titulación volumétrica con disoluciones de hidróxido de sodio previamente estandarizadas, cuya concentración típica puede ser de  $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  o ajustarse según las necesidades experimentales.

A partir de la acidez global obtenida se calculó la cantidad de ácido nítrico formado, considerando la diferencia entre la acidez total medida y la cantidad teórica de ácido sulfúrico producida, estimada a partir de las reacciones idealizadas de combustión. Este procedimiento permite cuantificar con precisión el ácido nítrico generado durante la combustión de compuestos nitrados.

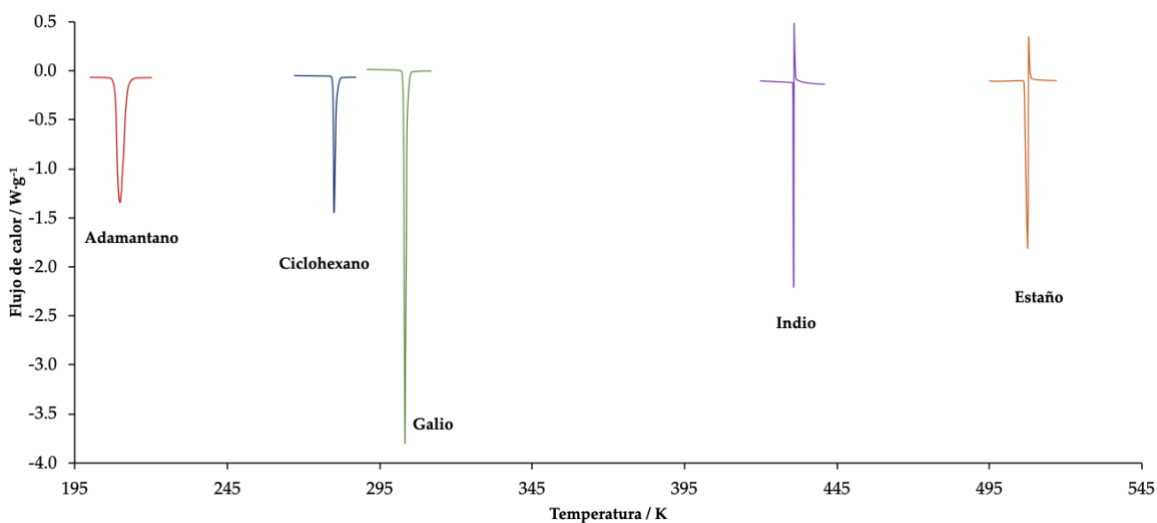
Finalmente, con la información obtenida de la acidez total, la concentración de ácido nítrico, el análisis del termograma y el incremento de temperatura corregido, se aplicaron las correcciones correspondientes, incluyendo las de Washburn. Este abordaje integral y sistemático garantiza la obtención rigurosa de la energía de combustión en estado estándar.

## 4. Resultados y discusión.

### 4.1 Calorimetría diferencial de barrido.

#### 4.1.1 Calibración.

Como se indicó en el apartado 2.1.2, previo a cualquier medición en el equipo DSC es indispensable calibrarlo. El objetivo de esta calibración es asegurar la precisión y exactitud del equipo calorímetro Q-2000 de *TA Instruments* para la determinación de la pureza y las propiedades de fusión. Para ello, se utilizaron como referencia la temperatura y la energía de transición de fase de cinco materiales. En la Figura 20, se presentan los picos de fusión correspondientes a los calibrantes adamantano, ciclohexano, galio, indio y estaño. A partir de su análisis, se establece la calibración en flujo de calor y se fijan los puntos de temperatura en el intervalo de interés.



**Figura 20.** Picos de fusión de los calibrantes utilizados para el equipo DSC Q-2000.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la calibración, comparados con datos obtenidos por otros autores y mediante diferentes técnicas. Se seleccionaron tres materiales primarios (indio, estaño y ciclohexano) y dos secundarios (adamantano y galio). Para los primarios, se determinaron sus temperaturas y entalpías de fusión, mientras que para el adamantano se consideraron los valores correspondientes a su transición sólido-sólido.

Estos estándares permiten calibrar el equipo DSC para trabajar en un amplio intervalo de temperatura. Como sugieren algunos autores, es recomendable abarcar un rango de al menos 50 K por encima y por debajo de la sustancia que se desea analizar [79, 80].

**Tabla 2.** Datos de energía de transición y fusión, y temperaturas de transición, punto triple y fusión de materiales de calibración obtenidos para la calibración del DSC Q-2000.

Calibrante	$\frac{T_{\text{trans}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{trans}}H_m^\circ}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Técnica	Referencia
<b>Adamantano</b>	208.72 ± 0.05	32762	A. C	Bazyleva <i>et al.</i> [81]
	208.62	3376 ± 4	A. C	Chang & Westrum [82]
	208.59	3286 ± 43	D.S.C	Hakvoort [55]
	208.64 ± 0.3	3382 ± 31	D.S.C	Este trabajo
Calibrante	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Técnica	Referencia
<b>Ciclohexano</b>	279.81 ± 0.04	2652 ± 71	A. C, DTA	Valor recomendado [54]
	279.84 ± 0.05	2627 ± 0.015	A. C	Ashton <i>et al.</i> [83]
	279.82 ± 0.05	2677 ± 0.003	----	Ruehrwein & Huffman [84]
	279.79 ± 0.08	2636 ± 24	D.S.C	Este trabajo
<b>Galio</b>	302.91	5569 ± 50	D.S.C	Valor recomendado [54]
	302.74 ± 0.08	5523 ± 59	D.S.C	Este trabajo
<b>Indio</b>	429.75 ± 0.04	3286 ± 13	A. C	Valor recomendado [54]
	429.71 ± 0.09	3286 ± 38	D.S.C	Este trabajo
<b>Estaño</b>	505.08	7170 ± 43	A. C	Valor recomendado [54]
	505.54 ± 0.5	7720 ± 142	D.S.C	Este trabajo

DTA: Análisis Térmico Diferencial.

A.C: Calorimetría Adiabática.

D.S.C: calorimetría Diferencial de Barrido.

La incertidumbre asociada con el valor promedio corresponde a la incertidumbre estándar *u*.

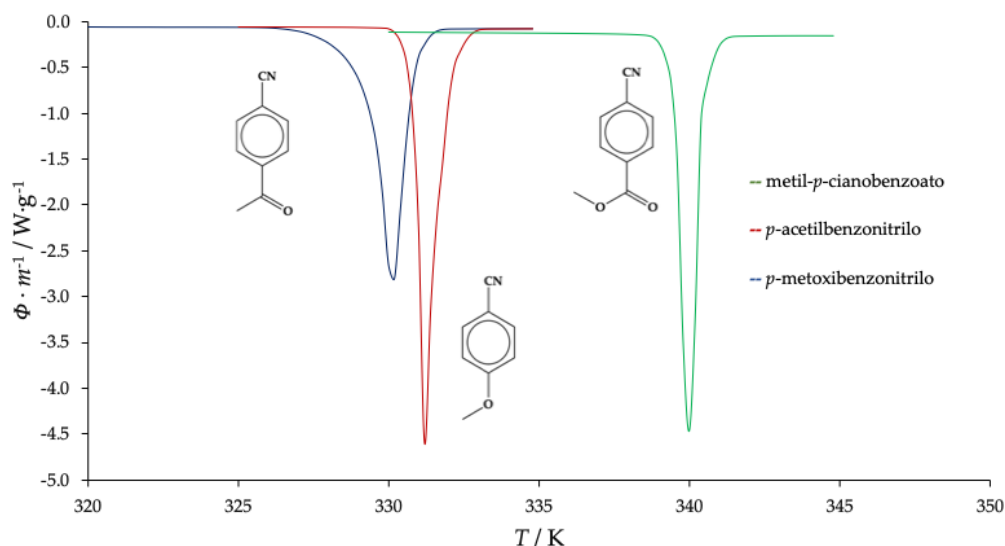
Es importante resaltar que para reproducir estos resultados, se debe tener especial cuidado en los experimentos con galio, ya que éste reacciona con las celdas de aluminio. Esta reacción da lugar a la formación de una aleación frágil, debido a la infiltración del galio en la estructura cristalina del aluminio, debilitándolo y haciéndolo quebradizo [85, 86, 75]. Por lo tanto, el trabajo con galio debe realizarse en un máximo de 2 horas.

Al analizar los datos de la Tabla 2 los resultados obtenidos en este estudio son muy semejantes a los reportados en la literatura, con diferencias que suelen caer dentro de la incertidumbre estándar para cada material de referencia. El desglose del cálculo de incertidumbres (estándar, combinada y expandida) se encuentra en la sección de anexos titulada "Anexo 1: Incertidumbre de las mediciones por D.S.C.".

#### 4.1.2 Pureza y propiedades de fusión.

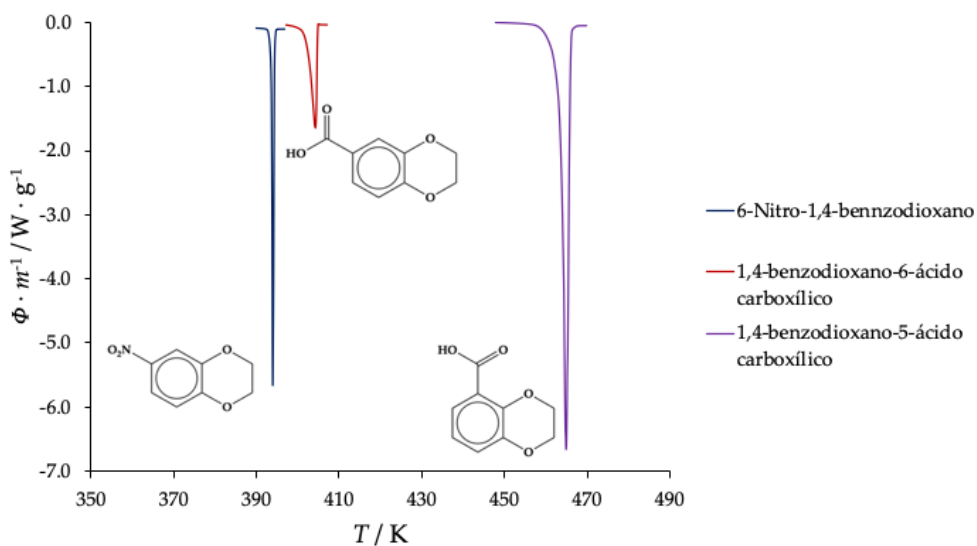
Se llevaron a cabo cinco experimentos para cada compuesto, incluyendo derivados del benzonitrilo, derivados del benzodioxano, pireno y fenantreno, empleando Calorimetría Diferencial de Barrido, con el objetivo de determinar la pureza así como las temperaturas y entalpías de fusión. En cada experimento se obtuvo un pico de fusión, representado en la

Figura 21 para los derivados del benzonitrilo, y en la Figura 22 para los derivados del benzodioxano



**Figura 21.** Termogramas de fusión obtenidos mediante DSC para los derivados del benzonitrilo.

. A partir de los picos de fusión obtenidos y aplicando la ecuación de Van't Hoff (Ec. 24), se calcularon las fracciones molares junto con las temperaturas y entalpías correspondientes. Los resultados experimentales finales de todos los compuestos se resumen en la Tabla 3 para el pireno y el fenantreno, en la Tabla 4 para los derivados del benzonitrilo y en la Tabla 5 para los derivados del benzodioxano, comparándose en cada caso con los valores reportados en la literatura.



**Figura 22.** Termogramas de fusión obtenidos mediante DSC para los derivados del 1,4-benzodioxano.

**Tabla 3.** Purezas, temperaturas de fusión, y entalpías y entropías molares de fusión de pireno y fenantreno, determinadas mediante DSC a  $p^\circ = 0.1$  MPa.

Experimento	masa mg	fracción molar $x$	$T_{\text{fus}}$ K	$\Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}})$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{fus}}S_m(T_{\text{fus}})$ J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	Referencia
<b>Pireno</b>						
1	3.7655	0.9989	424.28	17.09		
2	1.8458	0.9991	423.90	17.48		
3	1.7766	0.9995	423.60	17.52		
Promedio		0.9992 ± 0.0003 <sup>a</sup>	423.93 ± 0.71 <sup>b</sup>	17.36 ± 0.52 <sup>b</sup>	41.0 ± 1.2 <sup>c</sup>	Este trabajo
		0.9996 ± 0.0003 <sup>a</sup>	422.37 ± 0.36	16.68 ± 0.54	N.D	Rojas & Orozco [87]
		N.D	424.45 ± 0.1	17.11 ± 0.38	N.D	Castellato <i>et al.</i> [88]
		N.D		17.36 ± 0.04	N.D	Roux <i>et al.</i> [89]
		N.D	423.81	17.36 ± 0.01	N.D	Westm Jr [90]
		N.D	422.7	17.313	N.D	Mahmoud <i>et al.</i> [91]
<b>Fenantreno</b>						
1	4.2495	0.9997	371.86	18.21		
2	4.2892	0.9998	371.79	17.98		
3	2.5304	0.9995	372.05	17.65		
Promedio		0.9993 ± 0.0001 <sup>a</sup>	371.90 ± 0.54 <sup>b</sup>	17.95 ± 0.82 <sup>b</sup>	48.3 ± 2.2 <sup>c</sup>	<b>Este trabajo</b>
		N.D	367.55 ± 0.36	16.57 ± 0.09	N.D	Rojas & Orozco [87]
		N.D	371.25 ± 0.5	16.74 ± 0.29	N.D	Castellato <i>et al.</i> [88]
		N.D	372.9	16.2	N.D	Lisicki [92]
		N.D	372.4	16.47	N.D	Mahmoud <i>et al.</i> [91]
		N.D	372.4	16.46 ± 0.04	N.D	Finke <i>et al.</i> [93]

<sup>a</sup> Corresponde a la incertidumbre estándar, la cual se calculó como la desviación estándar entre la raíz del número de datos.

<sup>b</sup> La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida  $U$ , con un factor de cobertura  $k = 2.45$  y un nivel de confianza del 0.95 para una distribución  $t$ -de Student.

<sup>c</sup> La incertidumbre estándar,  $u$ , fue calculada como:  $u = \sqrt{\Delta_{\text{fus}}S^2 \left[ \left( \frac{u_{\Delta_{\text{fus}}H}}{\Delta_{\text{fus}}H} \right)^2 + \left( \frac{u_T}{T_{\text{fus}}} \right)^2 \right]}$

N.D: No disponible

**Tabla 4.** Pureza, temperatura, entalpía y entropía molar de fusión para el metil *p*-cianobenzoato, *p*-acetilbenzoniitrilo y *p*-metoxibenzoitrilo a partir de determinaciones por DSC, a  $p^\circ = 0.1$  MPa.

Experimento	$\frac{\text{masa}}{\text{mg}}$	$\frac{\text{fracción molar}}{x}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}S_m(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	Referencias
<b>Metil <i>p</i>-cianobenzoitrilo (cr)</b>						
1	1.6790	0.9997	339.16	21.54	63.5	
2	1.1290	0.9999	339.10	21.85	64.4	
3	1.5530	0.9999	339.05	21.61	63.7	
4	2.0530	0.9999	338.92	21.81	64.4	
5	2.3030	0.9999	338.67	21.89	64.6	
Promedio		$0.9999 \pm 0.0002^a$	$338.98 \pm 0.54^b$	$21.74 \pm 0.45^b$	$64.1 \pm 1.6^c$	<b>Este trabajo</b>
		0.9978	$338.20 \pm 0.80$	$21.80 \pm 0.30$	$64.4 \pm 0.9$	Almeida & Monte [68]
		N.D	340.15 – 341.15	N.D	N.D	Jiang <i>et al</i> [94]
		N.D	338.15 – 340.15	N.D	N.D	Ramaiah <i>et al.</i> [95]
<b><i>p</i>-Acetilbenzoitrilo (cr)</b>						
1	2.2870	0.9995	329.56	17.31	52.5	
2	2.2820	0.9995	329.36	17.22	52.3	
3	2.4730	0.9995	329.66	17.32	52.5	
4	3.0300	0.9996	329.30	17.17	52.1	
5	3.6070	0.9996	329.28	16.96	51.5	
Promedio		$0.9995 \pm 0.0001^a$	$329.43 \pm 0.48^b$	$17.20 \pm 0.43^b$	$52.2 \pm 1.3^c$	<b>Este trabajo</b>
		N.D	327.15 – 329.15	N.D	N.D	Geng <i>et al.</i> [96]
		N.D	330.15 – 331.15	N.D	N.D	Hajipour <i>et al.</i> [97]
<b><i>p</i>-Metoxibenzoitrilo (cr)</b>						
1	2.4970	0.9999	330.00	22.14	67.1	

(…/… continúa en la siguiente página)

**Tabla 4** (continuación). Pureza, temperatura, entalpía y entropía molar de fusión para el metil *p*-cianobenzoato, *p*-acetilbenzocitrilo y *p*-metoxibenzocitrilo a partir de determinaciones por DSC, a  $p^\circ = 0.1$  MPa.

Experimento	masa mg	fracción molar $x$	$T_{\text{fus}}$ K	$\Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}})$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{fus}}S_m(T_{\text{fus}})$ J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	Referencias
2	2.9490	0.9999	329.96	22.05	66.8	
3	2.7870	0.9998	329.93	22.09	67.0	
4	3.4840	0.9999	329.91	21.98	66.6	
5	3.2970	0.9999	329.99	22.03	66.8	
Promedio		0.9999 ± 0.0001 <sup>a</sup>	329.96 ± 0.26 <sup>b</sup>	22.06 ± 0.29 <sup>b</sup>	66.9 ± 0.9 <sup>c</sup>	<b>Este trabajo</b>
		N.D	328.15 – 330.15	N.D	N.D	Uludag [98]
		N.D	328.15 – 330.15	N.D	N.D	Ramaiah <i>et al.</i> [95]

(…/… fin de la tabla)

<sup>a</sup> Corresponde a la incertidumbre estándar, la cual se calculó como la desviación estándar entre la raíz del número de datos.<sup>b</sup> La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida  $U$ , con un factor de cobertura  $k = 2.45$  y un nivel de confianza del 0.95 para una distribución  $t$ -de Student.<sup>c</sup> La incertidumbre estándar,  $u$ , fue calculada como:  $u = \sqrt{\Delta_{\text{fus}}S^2 \left[ \left( \frac{u_{\Delta_{\text{fus}}H}}{\Delta_{\text{fus}}H} \right)^2 + \left( \frac{u_T}{T_{\text{fus}}} \right)^2 \right]}$ 

N.D: No disponible

Se analizaron inicialmente las propiedades de fusión de las sustancias de referencia, pireno y fenantreno. Los valores obtenidos fueron comparados con los reportados en la literatura por tres autores, mostrando concordancia con los datos previamente publicados. Estas temperaturas de fusión, características de hidrocarburos aromáticos policíclicos, respaldan la precisión de los resultados obtenidos en este estudio.

Las diferencias en las temperaturas de fusión entre el *p*-metoxibenzocitrilo, el *p*-acetilbenzocitrilo y el metil *p*-cianobenzoato pueden explicarse considerando los efectos de los grupos funcionales y su influencia en la estabilidad de la red cristalina. Por ejemplo, el *p*-metoxibenzocitrilo, con su grupo metoxi (-OCH<sub>3</sub>), presenta una temperatura de fusión que refleja la disposición cristalina inducida por este grupo polar [99].

**Tabla 5.** Purezas, temperaturas de fusión, y entalpías y entropías molares de fusión para los derivados del 1,4-benzodioxano, determinadas mediante DSC a  $p^\circ = 0.1$  MPa.

Experimento	$\frac{\text{masa}}{\text{mg}}$	$\frac{\text{fracción molar}}{x}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}S_m(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	Referencia
<b>6-Nitro-1,4-benzodioxano (cr)</b>						
1	2.7235	0.9997	393.83	23.82		
2	1.9812	0.9998	393.65	23.71		
3	2.3529	0.9997	393.75	23.69		
4	2.9283	0.9996	393.77	23.91		
5	2.7521	0.9996	393.61	23.91		
Promedio		$0.9997 \pm 0.0002^a$	$393.72 \pm 0.33^b$	$23.81 \pm 0.36^b$	$60.5 \pm 0.91^c$	<b>Este trabajo</b>
			$394.02 \pm 0.02$	$24.27 \pm 0.11$	61.6	Matos <i>et al.</i> [100]
<b>1,4-benzodioxano-6-ácido carboxílico (cr)</b>						
1	3.3290	0.9987	401.61	15.59		
2	2.1160	0.9985	401.26	15.96		
3	2.7570	0.9985	401.46	15.50		
4	1.1310	0.9987	401.49	16.38		
5	2.8220	0.9986	401.13	15.72		
Promedio		$0.9993 \pm 0.0002^a$	$401.39 \pm 0.53^b$	$15.83 \pm 0.90^b$	$39.4 \pm 2.2^c$	<b>Este trabajo</b>
<b>1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico (cr)</b>						
1	2.6271	0.9999	464.34	32.38		
2	3.7795	0.9998	464.28	32.21		
3	3.3420	0.9998	464.33	32.24		
4	3.0753	0.9999	464.32	32.21		
5	2.1901	0.9999	464.23	32.26		

(…/… continúa en la siguiente página)

**Tabla 5** (continuación). Purezas, temperaturas de fusión, y entalpías y entropías molares de fusión para los derivados del 1,4-benzodioxano, determinadas mediante DSC a  $p^\circ = 0.1$  MPa.

Experimento	$\frac{\text{masa}}{\text{mg}}$	$\frac{\text{fracción molar}}{x}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}S_m(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	Referencia
Promedio		$0.9999 \pm 0.0001^a$	$464.3 \pm 0.27^b$ $475.15 - 477.15$	$32.26 \pm 0.30^b$ N-D	$69.5 \pm 0.70^c$ N.D	<b>Este trabajo</b> Jun <i>et al.</i> [101]

(.../... fin de la tabla)

<sup>a</sup> Corresponde a la incertidumbre estándar, la cual se calculó como la desviación estándar entre la raíz del número de datos.

<sup>b</sup> La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida  $U$ , con un factor de cobertura  $k = 2.45$  y un nivel de confianza del 0.95 para una distribución  $t$ -de Student.

<sup>c</sup> La incertidumbre estándar,  $u$ , fue calculada como:  $u = \sqrt{\Delta_{\text{fus}}S^2 \left[ \left( \frac{u_{\Delta_{\text{fus}}H}}{\Delta_{\text{fus}}H} \right)^2 + \left( \frac{u_T}{T_{\text{fus}}} \right)^2 \right]}$

N.D: No disponible

En cuanto a los derivados del 1,4-benzodioxano (Tabla 4), las temperaturas de fusión del 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico, 1,4-benzodioxano-6-ácido carboxílico y 6-nitro-1,4-benzodioxano también presentan diferencias notables atribuibles a la posición y naturaleza de sus grupos funcionales. El 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico, con la temperatura de fusión más alta, sugiere una estructura cristalina más ordenada, mientras que su isómero, el 1,4-benzodioxano-6-ácido carboxílico, presenta una temperatura más baja, probablemente debido a cambios en la orientación espacial del grupo carboxilo (-COOH). Por otro lado, el 6-nitro-1,4-benzodioxano, con un grupo nitro (-NO<sub>2</sub>), muestra una temperatura intermedia, lo que indica un comportamiento diferente en la disposición cristalina.

### 4.1.3 Capacidades caloríficas de la fase cristalina.

En esta sección se presentan los resultados de las capacidades caloríficas en fase cristalina de los compuestos estudiados. Las Tablas 6-10 muestran los valores de la capacidad calorífica en función de la temperatura.

**Tabla 6.** Capacidad calorífica a presión constante ( $p^{\circ}=0.1$  MPa) de la fase cristalina del metil-*p*-cianobenzoato.

$T^a$ K	$C_{p,m}^b$ J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>
266	179.00
269	181.40
272	184.72
275	188.25
278	191.91
281	195.48
284	198.95
287	202.23
290	205.49
293	208.61
296	211.98
298.15	214.86
299	215.34
302	218.54
305	221.65
308	224.70
311	227.69
314	230.59
317	233.49
320	236.51
323	239.21
326	242.32
329	245.27
332	248.47

$$C_{p,m}(\text{cr})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -109.477 + 55.7166\cdot 10^{-2} T/\text{K} + 3.6074\cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 - 6.1506\cdot 10^{-6} (T/\text{K})^3$$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.01$  K;  $u(p) = 1$  kPa

<sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_{p,m}) = 9.6$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> con un factor de cobertura  $k = 2.31$ , para un nivel de confianza de 0.95, y una distribución *t*-Student.

**Tabla 7.** Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ=0.1$  MPa) de la fase cristalina del *p*-acetilbenzocitrilo.

$T^a$ K	$C_{p,m}^b$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
266	171.21
269	173.21
272	176.01
275	179.01
278	182.08
281	185.20
284	188.22
287	191.22
290	194.05
293	196.97
296	199.95
298.15	202.04
299	202.86
302	205.70
305	208.40
308	211.14
311	213.85
314	216.49
317	219.51
320	222.60

$$C_{p,m}(cr)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 598.9527 - 626.5515 \cdot 10^{-2} T/K + 25.3857 \cdot 10^{-3} (T/K)^2 - 296.414 \cdot 10^{-7} (T/K)^3$$

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.01$  K;  $u(p) = 1$  kPa

<sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_{p,m}) = 12.4$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> con un factor de cobertura  $k = 2.31$ , para un nivel de confianza de 0.95, y una distribución *t*-Student.

**Tabla 8.** Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ=0.1$  MPa) de la Fase Cristalina del *p*-metoxibenzocitrilo.

$T^a$ K	$C_{p,m}^b$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
270	194.0
273	195.5
276	198.0
279	200.7
282	203.6
285	206.5
288	209.4

(.../... continúa en la siguiente página)

**Tabla 8** (continuación). Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ=0.1$  MPa) de la Fase Cristalina del *p*-metoxibenzonitrilo.

$T^a$ K	$C_{p,m}^b$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
270	194.0
273	195.5
276	198.0
279	200.7
282	203.6
285	206.5
288	209.4
291	212.4
294	215.5
297	218.7
298.15	219.80
300	221.7
303	224.6
306	227.6
309	230.4
312	233.1
315	235.9

$$C_{p,m}(cr)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 4774.515 - 48.3958 T/K + 16.7474 \cdot 10^{-2} (T/K)^2 - 189.1389 \cdot 10^{-6} (T/K)^3$$

(.../... fin de la tabla)

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.01$  K;  $u(p) = 1$  kPa

<sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_{p,m}) = 10.9 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  con un factor de cobertura  $k = 2.31$ , para un nivel de confianza de 0.95, y una distribución *t*-Student.

**Tabla 9.** Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ=0.1$  MPa) de la fase cristalina del 6-nitro-1,4-benzodioxano.

$T^a$ K	$C_{p,m}^b$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
220	112.40
225	116.23
230	120.00
235	123.83
240	127.68
245	131.68
250	135.78
255	139.85
260	144.04

(.../... continúa en la siguiente página)

Tabla 9 (continuación). Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ=0.1$  MPa) de la fase cristalina del 6-nitro-1,4-benzodioxano.

$T^a$ K	$C_{p,m}^b$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
265	148.23
270	152.18
275	156.19
280	160.28
285	164.26
290	168.17
295	172.16
298.15	175.01
300	176.68
305	181.20
310	185.75
315	190.21
320	194.29
325	198.46
330	202.30
335	206.14
340	209.98

$$C_{p,m}(cr)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = -765.727 + 9.24778 T/K - 3.18207 \cdot 10^{-2} (T/K)^2 + 4.13329 \cdot 10^{-5} (T/K)^3$$

(.../... fin de la tabla)

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.01$  K;  $u(p) = 1$  kPa

<sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_{p,m}) = 10.7$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> con un factor de cobertura  $k = 2.31$ , para un nivel de confianza de 0.95, y una distribución  $t$ -Student.

Tabla 10. Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ=0.1$  MPa) de la fase cristalina del 1,4-ácido carboxílico-5-ácido carboxílico.

$T^a$ K	$C_{p,m}^b$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
220	112.40
225	116.23
230	120.00
235	123.83
240	127.68
245	131.68
250	135.78
255	139.85
260	144.04
265	148.23

(.../... continúa en la siguiente página)

**Tabla 10** (continuación). Capacidad calorífica a presión constante ( $p^\circ=0.1$  MPa) de la fase cristalina del 1,4-ácido carboxílico-5-ácido carboxílico.

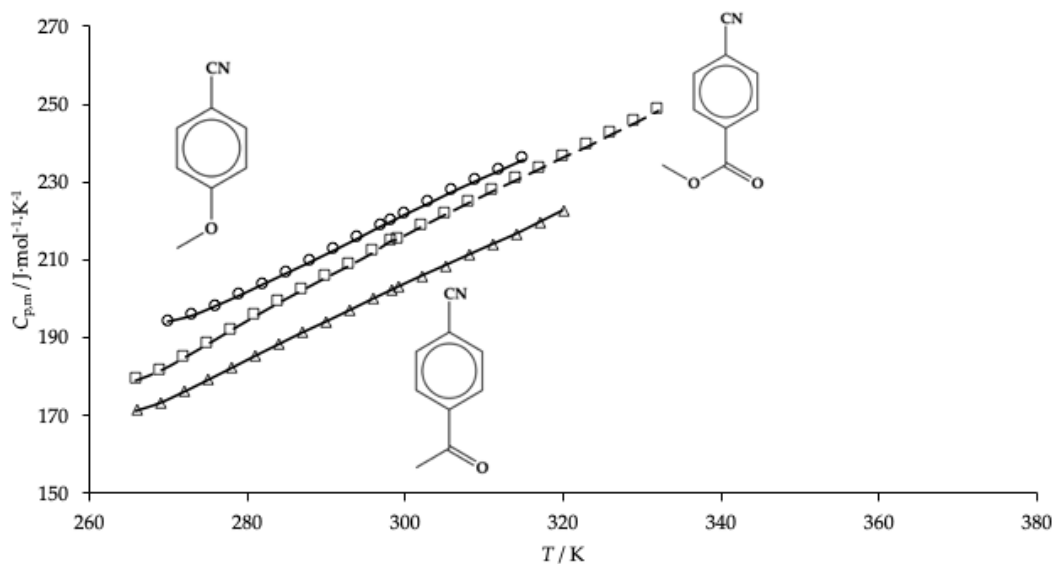
$T^a$ K	$C_{p,m}^b$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
270	152.18
275	156.19
280	160.28
285	164.26
290	168.17
295	172.16
298.15	175.01
300	176.68
305	181.20
310	185.75
315	190.21
320	194.29
325	198.46
330	202.30
335	206.14
340	209.98

$$C_{p,m}(\text{cr})/J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -34.01282 + 56.2753 \cdot 10^{-2} T/K + 4.58352 \cdot 10^{-4} (T/K)^2 - 3.11494 \cdot 10^{-8} (T/K)^3$$

(.../... fin de la tabla)

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T) = 0.01$  K;  $u(p) = 1$  kPa

<sup>b</sup> Incertidumbre expandida  $U(C_{p,m}) = 7.1$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> con un factor de cobertura  $k = 2.31$ , para un nivel de confianza de 0.95, y una distribución *t*-Student.

**Figura 23.** Gráfica de  $C_{p,m}$  en función de la temperatura de los derivados del benzonitrilo.

A partir de los datos experimentales obtenidos, se generaron tablas de resultados que permitieron organizar la información de manera sistemática. Con base en estas tablas, se construyeron las gráficas de  $C_{p,m}$  vs.  $T$  para los compuestos estudiados, presentadas en la Figura 23 y Figura 24.

Finalmente, a partir de dichas gráficas, se formularon las ecuaciones de  $C_{p,m}$ , que se presentan en la Tabla 11. Los datos fueron ajustados utilizando una ecuación polinómica de tercer orden en la siguiente forma:  $C_{p,m} / \text{J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = a + b (T/\text{K}) + c (T/\text{K})^2 + d (T/\text{K})^3$ . En todos los casos, los coeficientes de correlación fueron superiores a 0.99.

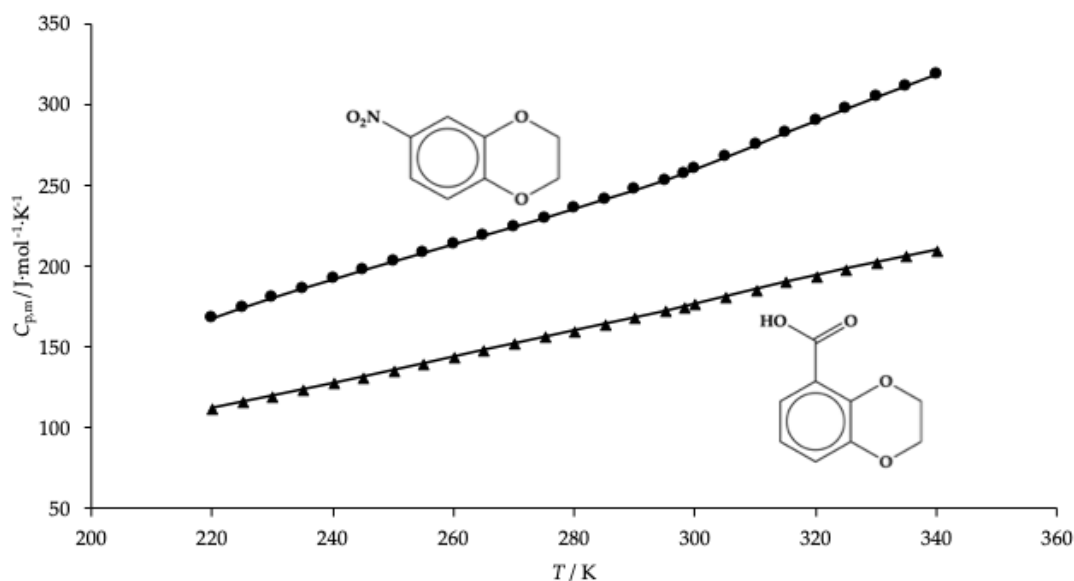


Figura 24. Gráfica de  $C_{p,m}$  en función de la temperatura de los derivados 1,4-benzodioxano.

En una de las aportaciones que tuvo este trabajo, se determinó la capacidad calorífica del ácido benzoico en fase cristalina en un intervalo de temperatura de (266.15 - 347.15) K con el fin de validar este método [78]. En este caso se observó una dispersión del (3 - 5) % con respecto al valor promedio, como lo sugieren Höhne *et al.* [17].

**Tabla 11.** Ecuaciones de las capacidades caloríficas en fase cristalina en función de la temperatura para metil *p*-cianobenzoato, *p*-acetilbenzocitrilo y *p*-metoxibenzonitrilo.

Compuesto	$\frac{\Delta T^a}{\text{K}}$	Equation	$r^2$
Metil <i>p</i> -cianobenzoato (cr)	266 - 332	${}^b C_{p,m}(\text{cr})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -109.477 + 55.7166\cdot 10^{-2} T/\text{K} + 3.6074\cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 + 6.1506\cdot 10^{-6} (T/\text{K})^3$	0.9998
<i>p</i> -Acetilbenzocitrilo (cr)	266 - 320	${}^c C_{p,m}(\text{cr})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 598.9527 - 626.5515\cdot 10^{-2} T/\text{K} + 25.3857\cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 - 296.414\cdot 10^{-7} (T/\text{K})^3$	0.9998

(.../... continúa en la siguiente página)

**Tabla 11** (continuación). Ecuaciones de las capacidades caloríficas en fase cristalina en función de la temperatura para metil *p*-cianobenzoato, *p*-acetilbenzocitrilo y *p*-metoxibenzocitrilo.

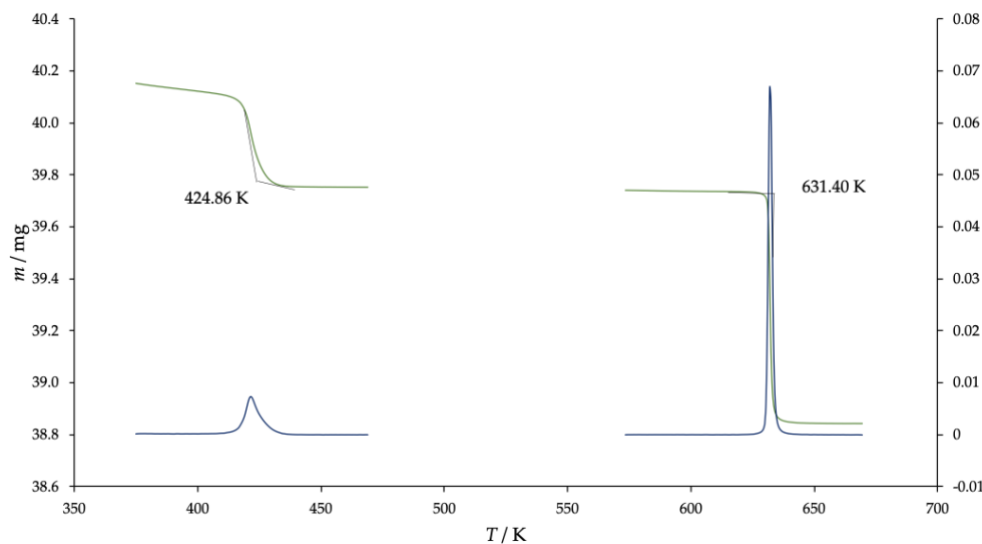
Compuesto	$\frac{\Delta T^a}{K}$	Equation	$r^2$
<i>p</i> -Metoxibenzocitrilo (cr)	270 – 315	${}^d C_{p,m}(\text{cr})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 4774.515 - 48.3958 T/\text{K} + 16.7474\cdot 10^{-2} (T/\text{K})^2 - 189.1389\cdot 10^{-6} (T/\text{K})^3$	0.9998
6-nitro-1,4-benzodioxano	220 – 340	${}^e C_{p,m}(\text{cr})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -765.727 + 9.24778 T/\text{K} - 3.18207\cdot 10^{-2} (T/\text{K})^2 + 4.13329\cdot 10^{-5} (T/\text{K})^3$	0.9998
1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico	220 – 340	${}^f C_{p,m}(\text{cr})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -34.01282 + 56.2753\cdot 10^{-2} T/\text{K} + 4.58352\cdot 10^{-4} (T/\text{K})^2 - 3.11494\cdot 10^{-8} (T/\text{K})^3$	0.9999
(··/·· fin de la tabla)			

<sup>a</sup> Incertidumbre estándar  $u(T)=0.01$  K. La incertidumbre expandida, que se calculó utilizando la incertidumbre estándar de Tipo A e incluye contribuciones de la calibración, es la siguiente: <sup>b</sup>  $U(C_{p,m}) = 9.6$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, <sup>c</sup>  $U(C_{p,m}) = 12.4$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, <sup>d</sup>  $U(C_{p,m}) = 10.9$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, <sup>e</sup>  $U(C_{p,m}) = 10.7$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, <sup>f</sup>  $U(C_{p,m}) = 7.1$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>. Estos valores se determinaron utilizando un factor de cobertura,  $k = 2.31$ , y un nivel de confianza del 0.95 basado en la distribución *t* de Student.

## 4.2 Análisis termogravimétrico.

### 4.2.1 Calibración del analizador termogravimétrico.

La calibración del TGA es crucial para asegurar que los datos obtenidos durante los análisis termogravimétricos sean precisos y reproducibles. En este trabajo, se llevó a cabo la calibración de la temperatura utilizando los puntos de Curie de Alúmel y Níquel como estándares.



**Figura 25.** Variación aparente de masa y su tasa de cambio en función de la temperatura para alúmel y níquel cerca de sus puntos de Curie.

Estos puntos de referencia, ampliamente reconocidos por su estabilidad, permitieron ajustar el equipo de manera precisa en diferentes rangos de temperatura. El perfil termogravimétrico obtenido de los puntos de Curie se presenta en la Figura 25, y la comparación entre los valores experimentales y los reportados en la literatura se encuentra en la Tabla 12.

Los resultados mostraron una excelente correspondencia, lo que valida la exactitud de la calibración térmica [58].

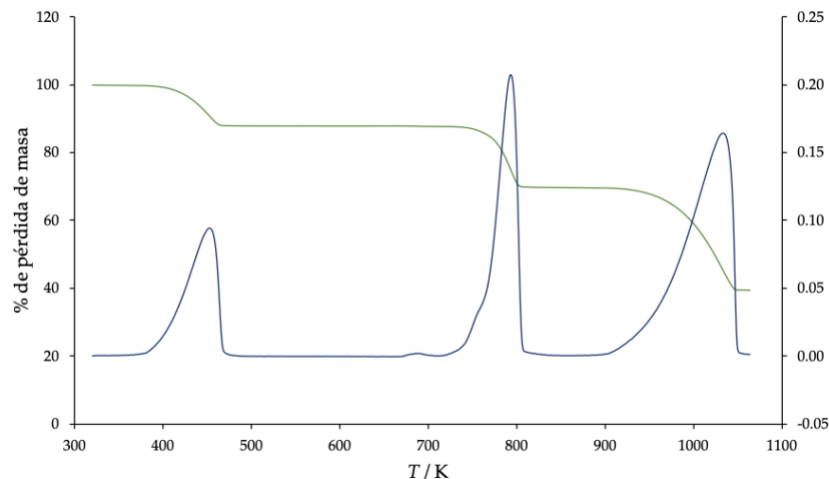
En la Figura 26 se muestra la variación aparente de masa (línea verde) y su tasa de cambio respecto al tiempo ( $dm/dt$ , línea azul) para el alumel y el níquel al aproximarse a sus puntos de Curie. La disminución aparente en la masa está relacionada con la pérdida de magnetización ferromagnética al alcanzar la temperatura crítica, lo que afecta la interacción del material con el sistema de medida del analizador termogravimétrico.

En la Tabla 12 se presentan los valores experimentales de los puntos de Curie para ambos materiales, comparados con los datos reportados en la literatura.

**Tabla 12.** Comparación de los puntos de Curie observados en la calibración con los reportados por Wang *et al.* [102].

Metal	Punto de Curie /K (Este trabajo)	Referencia [102]
Alumel	424.86 K	426.78 K
Níquel	631.40 K	631.82 K

Además, se verificó la calibración mediante el análisis del oxalato de calcio monohidratado ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), un compuesto con un perfil térmico bien documentado.



**Figura 26.** Perfil termogravimétrico de la descomposición del oxalato de calcio monohidratado.

Este análisis mostró los tres eventos térmicos esperados: la deshidratación, la descomposición a carbonato de calcio y la formación de óxido de calcio. El perfil obtenido, que se muestra en la

Figura 26 demostró una correspondencia clara con los datos reportados, lo que confirma la fiabilidad de la calibración realizada [103, 104].

El perfil térmico del oxalato de calcio monohidratado obtenido mediante TGA mostró las tres etapas de descomposición esperadas. La primera etapa observada entre (100 y 200) °C, correspondió a la deshidratación del compuesto, con una pérdida de masa de aproximadamente el 12%, atribuida a la liberación de agua. A continuación, entre (400 y 500) °C, se detectó la descomposición del oxalato de calcio anhidro, que resultó en la formación de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y una pérdida de masa cercana al 19%, debido a la liberación de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ). Finalmente, entre (600 y 800) °C, el carbonato de calcio se descompuso en óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), acompañado de la liberación de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), con una pérdida de masa adicional del 30%. Estos resultados coinciden con los valores reportados en la literatura, validando la calibración del equipo.

#### 4.2.2 Constantes de calibración $k$ .

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos de cuatro experimentos realizados con antraceno y ácido benzoico mediante análisis termogravimétrico (TGA). La Figura 26 y la Figura 28 muestran los perfiles termogravimétricos característicos obtenidos bajo condiciones isotérmicas para el ácido benzoico y el antraceno, respectivamente.

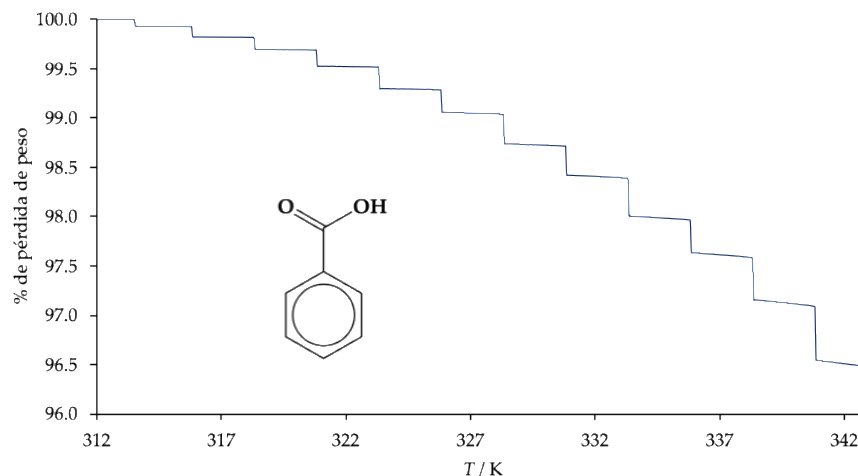


Figura 27. Perfil termogravimétrico del ácido benzoico obtenido por TGA isotérmico.

Las isotermas de cada experimento tuvieron una duración que osciló entre 20 y 60 minutos. En cada etapa isotérmica, se descontaron cinco minutos iniciales, destinados a alcanzar la temperatura de equilibrio, y cinco minutos finales, destinados a evitar interferencias de la

siguiente etapa de calentamiento. Este procedimiento permitió registrar datos que reflejan únicamente el comportamiento del sistema en condiciones isotérmicas.

A partir del análisis de los datos obtenidos en cada experimento de TGA en régimen isotérmico, se calculó la tasa de pérdida de masa para cada etapa isotérmica. En la Tabla 13 se presentan dichas tasas a diferentes temperaturas para el ácido benzoico, junto con el cálculo del coeficiente  $\nu$ .

**Tabla 13.** Serie de datos experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) a cada temperatura  $T$ , cálculo del coeficiente  $\nu$  y la presión de vapor  $p$  (datos tomados de Monte *et al.*) del ácido benzoico para la determinación de la constante de vaporización " $k_{a,\text{benzoico}}$ ", en el intervalo de temperatura de (313.15 - 340.65) K.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^4}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{p_{\text{vap}}}{\text{Pa}}$ [67]
Experimento 1			
313.15	0.0048	0.0309	0.641
315.65	0.0070	0.0454	0.842
318.15	0.0097	0.0628	1.103
320.65	0.0128	0.0834	1.438
323.15	0.0166	0.1089	1.866
325.65	0.0217	0.1428	2.413
328.15	0.0283	0.1866	3.109
330.65	0.0366	0.2426	3.989
333.15	0.0471	0.3133	5.099
335.65	0.0604	0.4037	6.495
338.15	0.0771	0.5170	8.243
340.65	0.0988	0.6645	10.426
$p/\text{Pa} = 155\,619.3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{-1/2} \nu + 0.17 \text{ Pa}; r^2 = 0.9998$			
Experimento 2			
313.15	0.0040	0.0259	0.641
315.65	0.0067	0.0433	0.842
318.15	0.0092	0.0596	1.103
320.65	0.0123	0.0800	1.438
323.15	0.0164	0.1068	1.866
325.65	0.0215	0.1406	2.413
328.15	0.0279	0.1835	3.109
330.65	0.0361	0.2382	3.989
333.15	0.0468	0.3102	5.099
335.65	0.0600	0.3994	6.495
338.15	0.0773	0.5165	8.243
340.65	0.0993	0.6656	10.426
$p/\text{Pa} = 154\,794.3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{-1/2} \nu + 0.23 \text{ Pa}; r^2 = 0.9997$			
Experimento 3			
313.15	0.0044	0.0281	0.641
315.65	0.0071	0.0462	0.842
318.15	0.0100	0.0648	1.103
320.65	0.0130	0.0846	1.438
323.15	0.0179	0.1168	1.866
325.65	0.0223	0.1462	2.413

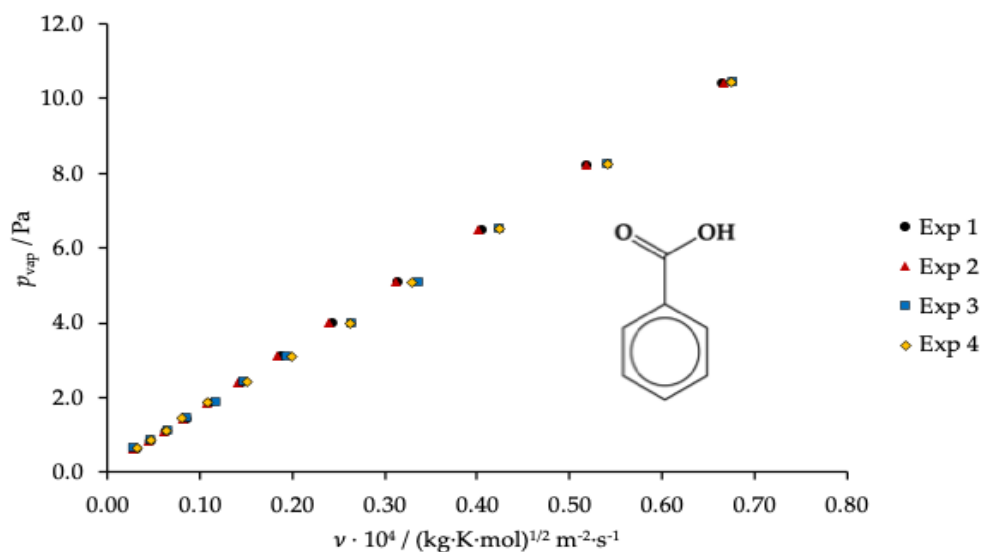
(.../... continúa en la siguiente página)

**Tabla 13** (continuación). Serie de datos experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) a cada temperatura  $T$ , cálculo del coeficiente  $\nu$  y la presión de vapor  $p$  (datos tomados de Monte *et al.*) del ácido benzoico para la determinación de la constante de vaporización " $k_{a,\text{benzoico}}$ ", en el intervalo de temperatura de (313.15 - 340.65) K.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^4}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{p_{\text{vap}}}{\text{Pa}}$ [67]
328.15	0.0294	0.1932	3.109
330.65	0.0398	0.2627	3.989
333.15	0.0507	0.3363	5.099
335.65	0.0637	0.4236	6.495
338.15	0.0810	0.5408	8.243
340.65	0.1010	0.6769	10.426
$p/\text{Pa} = 150\,314.7 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{-1/2} \nu + 0.14 \text{ Pa}; r^2 = 0.9995$			
Experimento 4			
313.15	0.0049	0.0314	0.641
315.65	0.0070	0.0452	0.842
318.15	0.0097	0.0630	1.103
320.65	0.0121	0.0790	1.438
323.15	0.0165	0.1078	1.866
325.65	0.0230	0.1508	2.413
328.15	0.0303	0.1992	3.109
330.65	0.0397	0.2624	3.989
333.15	0.0496	0.3286	5.099
335.65	0.0638	0.4243	6.495
338.15	0.0809	0.5402	8.243
340.65	0.1006	0.6745	10.426
$p/\text{Pa} = 150\,501.9 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{-1/2} \nu + 0.16 \text{ Pa}; r^2 = 0.9995$			

(.../... fin de la tabla)

La incertidumbre estándar  $u(T) = 0.1 \text{ K}$ . Además, las incertidumbres combinadas expandidas  $U_c$  son las siguientes:  $U_c(dm/dt) = 0.006 \cdot 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $U_c(\nu) = 3.5 \cdot 10^{-6} (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $U(p) = 0.2 \text{ Pa}$ . Estas incertidumbres se han calculado con un factor de cobertura  $k = 2.45$  y un nivel de confianza del 95% utilizando una distribución  $t$ -Student.

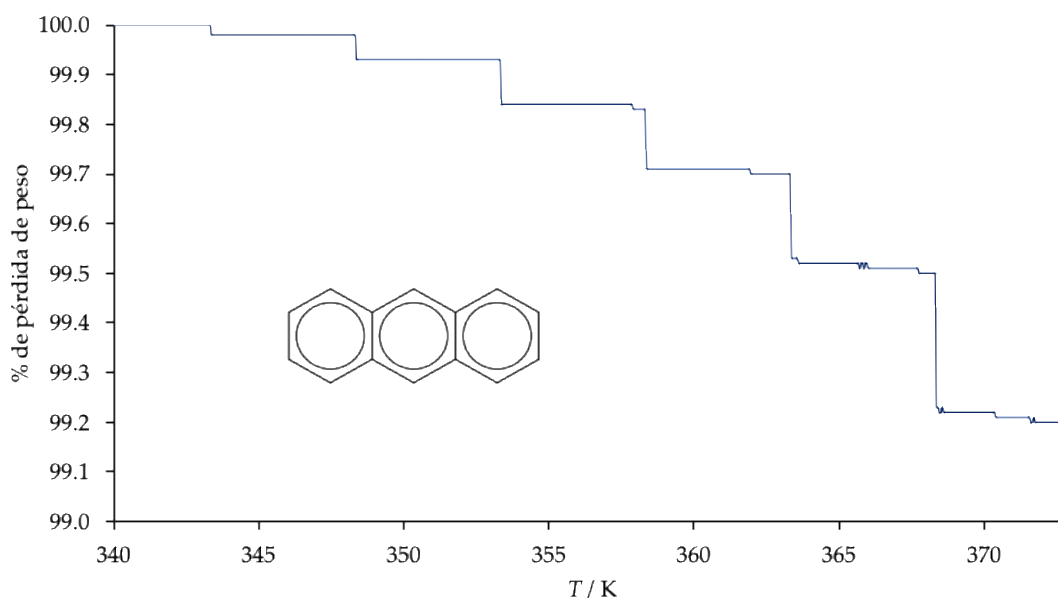


**Figura 28.** Gráfica de  $p$  vs  $\nu$ , para obtener  $k_{a,\text{benzoico}}$ . Datos de Experimentos 1 (●), 2 (▲), 3 (■), y 4 (◆).

Utilizando como referencia las presiones de vapor del ácido benzoico reportadas por Monte *et al.* [67], se generó una gráfica de línea recta a partir del promedio de 4 experimentos, representada en la Figura 28, para la determinación de la constante " $k_{a,\text{benzoico}}$ " (Ec. 63).

$$p/\text{Pa} = (152\,807.6 \pm 2038.9) \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \nu \quad \text{Ec. 63}$$

De manera similar, en la Tabla 14 se presentan los datos experimentales correspondientes al antraceno. En este caso, las presiones de vapor utilizadas como referencia fueron calculadas utilizando la ecuación propuesta por Manhel *et al.* [66](Ec. 59). A partir de estos datos, se construyó el gráfico correspondiente (Figura 30) para la determinación de la constante " $k_{\text{antraceno}}$ " (Ec. 64).



**Figura 29.** Perfil termogravimétrico del antraceno obtenido por TGA isotérmico.

**Tabla 14.** Serie de datos experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) a cada temperatura  $T$ , cálculo del coeficiente  $\nu$  y la presión de vapor  $p$  del antraceno para la determinación de la constante de vaporización " $k_{\text{antraceno}}$ ", en el rango de temperatura de (338.15 – 373.15) K.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^4}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{p}{\text{Pa}}$ [66]
Experimento 1			
338.15	0.0253	0.0140	0.110
343.15	0.0528	0.0295	0.184
348.15	0.0925	0.0521	0.304
353.15	0.1409	0.0799	0.495
358.15	0.2246	0.1283	0.794
363.15	0.3517	0.2022	1.257

(.../... continúa en la siguiente página)

**Tabla 14** (continuación). Serie de datos experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) a cada temperatura  $T$ , cálculo del coeficiente  $\nu$  y la presión de vapor  $p$  del antraceno para la determinación de la constante de vaporización " $k_{\text{antraceno}}$ ", en el rango de temperatura de (338.15 – 373.15) K.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^4}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{p}{\text{Pa}}$ [66]
368.15	0.5480	0.3173	1.962
373.15	0.8317	0.4848	3.025
$p/\text{Pa} = 110\,702.8 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{-1/2} \nu - 0.07 \text{ Pa}; r^2 = 0.9999$			
Experimento 2			
338.15	0.0281	0.0156	0.110
343.15	0.0490	0.0274	0.184
348.15	0.0866	0.0488	0.304
353.15	0.1435	0.0814	0.495
358.15	0.2342	0.1337	0.794
363.15	0.3606	0.2074	1.257
368.15	0.5585	0.3234	1.962
373.15	0.8549	0.4983	3.025
$p/\text{Pa} = 115\,720.2 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{-1/2} \nu + 0.06 \text{ Pa}; r^2 = 0.9996$			
Experimento 3			
338.15	0.0270	0.0150	0.110
343.15	0.0549	0.0307	0.184
348.15	0.0896	0.0504	0.304
353.15	0.1427	0.0809	0.495
358.15	0.2266	0.1294	0.794
363.15	0.3526	0.2028	1.257
368.15	0.5418	0.3137	1.962
373.15	0.8327	0.4854	3.025
$p/\text{Pa} = 115\,953.0 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{-1/2} \nu - 0.07 \text{ Pa}; r^2 = 0.9999$			
Experimento 4			
338.15	0.0239	0.0133	0.110
343.15	0.0503	0.0281	0.184
348.15	0.0862	0.0485	0.304
353.15	0.1438	0.0815	0.495
358.15	0.2279	0.1301	0.794
363.15	0.3599	0.2069	1.257
368.15	0.5547	0.3212	1.962
373.15	0.8498	0.4953	3.025
$p/\text{Pa} = 101\,660.4 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{-1/2} \nu + 0.08 \text{ Pa}; r^2 = 0.9998$			
(…/… fin de la tabla)			

La incertidumbre estándar  $u(T) = 0.1 \text{ K}$ . Además, las incertidumbres combinadas expandidas  $U_c$  son las siguientes:  $U_c(dm/dt) = 0.006 \cdot 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $U_c(\nu) = 3.4 \cdot 10^{-6} (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $U(p) = 0.2 \text{ Pa}$ . Estas incertidumbres se han calculado con un factor de cobertura  $k = 2.45$  y un nivel de confianza del 95% utilizando una distribución  $t$ -Student.

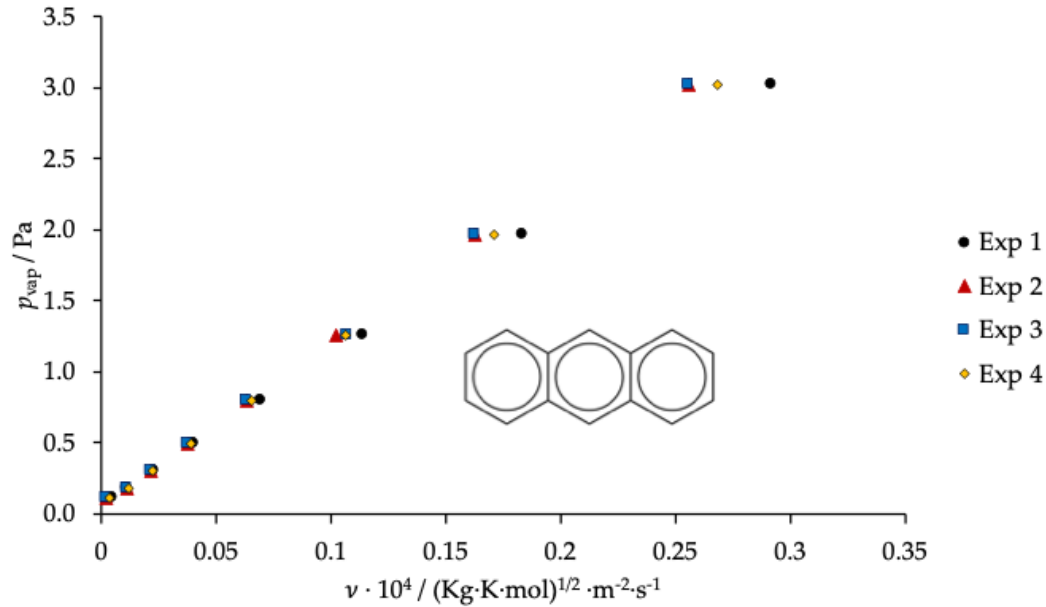


Figura 30. Gráfica de  $p$  vs  $\nu$ , Para Obtener  $k_{\text{antraceno}}$ . Datos de Experimentos 1 (●), 2 (▲), 3 (■), y 4 (◆).

$$p/\text{Pa} = (111\,009.1 \pm 3343.3) \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \nu \quad \text{Ec. 64}$$

Los coeficientes de correlación ( $r^2$ ) y las incertidumbres asociadas con la pendiente ( $\sigma^b$ ) y la ordenada al origen ( $\sigma^a$ ) fueron calculados para ambas constantes siguiendo las recomendaciones de Bevington y Robinson [105] (Anexo 2: Cálculo de la incertidumbre en la ecuación de una línea recta.

#### 4.2.3 Presiones de vapor.

Una vez determinada la constante de calibración ( $k$ ) utilizando antraceno, se probó estimar las presiones de vapor de materiales de referencia (pireno y antraceno), y después en sustancias poco estudiadas.

**Tabla 15.** Valores experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) para cada temperatura ( $T$ ) a lo largo del tiempo ( $t$ ), cálculo del coeficiente ( $\nu$ ) y presión de vapor para el pireno y fenantreno.

$T$ K	$t$ s	$\frac{dm}{dt} \cdot 10^9$ Kg · s <sup>-1</sup>				$\nu \cdot 10^4$ (K · mol) <sup>1/2</sup> m <sup>-2</sup> · s <sup>-1</sup>				$p$ Pa			
		Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4
<b>Pireno</b>													
353.15	3000	0.0051	0.0053	0.0053	0.0053	0.0270	0.0280	0.0280	0.0280	0.300	0.311	0.311	0.311
358.15	2700	0.0080	0.0088	0.0088	0.0084	0.0430	0.0470	0.0470	0.0450	0.477	0.522	0.522	0.500

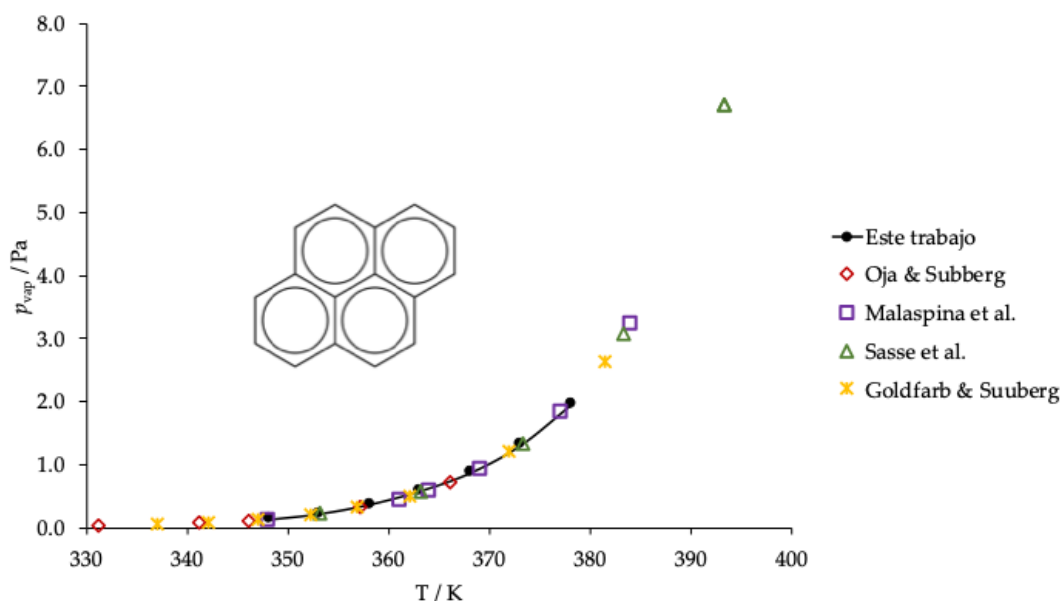
(.../... continúa en la siguiente página)

**Tabla 15** (continuación). Valores experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) para cada temperatura ( $T$ ) a lo largo del tiempo ( $t$ ), cálculo del coeficiente ( $\nu$ ) y presión de vapor para el pireno y fenantreno.

$\frac{T}{K}$	$\frac{t}{s}$	$\frac{dm}{dt} \cdot 10^9$ $\text{Kg} \cdot \text{s}^{-1}$				$\nu \cdot 10^4$ $(\text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$				$\frac{p}{\text{Pa}}$			
		Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4
<b>Pireno</b>													
353.15	3000	0.0051	0.0053	0.0053	0.0053	0.0270	0.0280	0.0280	0.0280	0.300	0.311	0.311	0.311
358.15	2700	0.0080	0.0088	0.0088	0.0084	0.0430	0.0470	0.0470	0.0450	0.477	0.522	0.522	0.500
363.15	2100	0.0137	0.0139	0.0139	0.0135	0.0740	0.0750	0.0750	0.0730	0.821	0.833	0.833	0.810
368.15	2100	0.0214	0.0212	0.0217	0.0206	0.1160	0.1150	0.1180	0.1120	1.288	1.277	1.310	1.243
373.15	1800	0.0307	0.0305	0.0320	0.0298	0.1680	0.1670	0.1750	0.1630	1.865	1.854	1.943	1.809
378.15	1500	0.0454	0.0452	0.0461	0.0445	0.2500	0.2490	0.2540	0.2450	2.775	2.764	2.820	2.720
<b>Fenantreno</b>													
316.15	5400	0.0028	0.0029	0.0028	0.0028	0.0150	0.0154	0.0148	0.0152	0.167	0.171	0.164	0.169
319.15	4200	0.0038	0.0037	0.0036	0.0040	0.0206	0.0199	0.0193	0.0214	0.229	0.221	0.214	0.238
322.15	4200	0.0050	0.0051	0.0050	0.0053	0.0270	0.0279	0.0273	0.0288	0.300	0.310	0.303	0.320
325.15	3600	0.0074	0.0073	0.0068	0.0071	0.0400	0.0397	0.0369	0.0385	0.444	0.441	0.410	0.427
328.15	2400	0.0102	0.0103	0.0093	0.0101	0.0555	0.0565	0.0510	0.0551	0.616	0.627	0.566	0.612
331.15	2400	0.0135	0.0136	0.0131	0.0134	0.0740	0.0747	0.0719	0.0737	0.821	0.829	0.798	0.818
334.15	1800	0.0171	0.0172	0.0179	0.0177	0.0946	0.0948	0.0987	0.0977	1.050	1.052	1.096	1.085

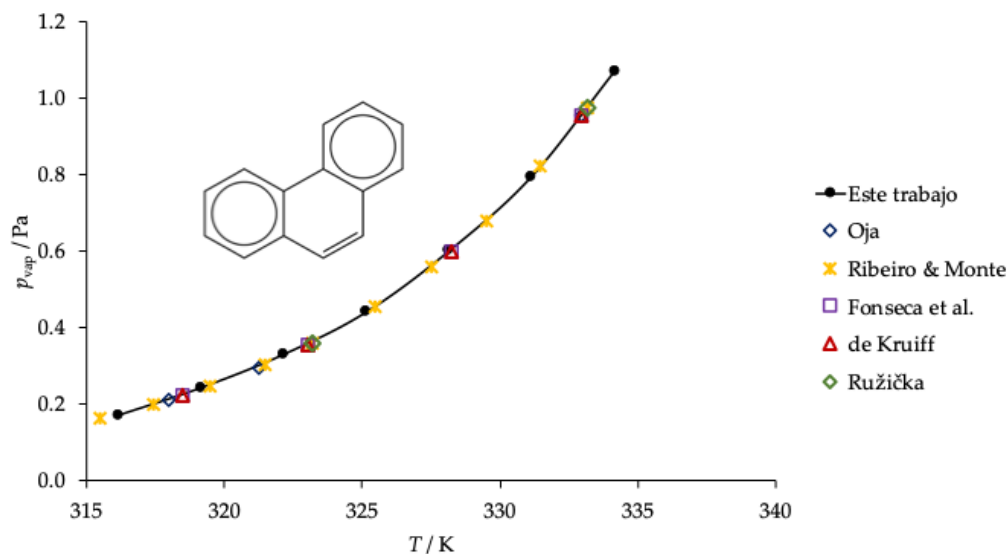
(…/… fin de la tabla)

La incertidumbre estándar  $u(T) = 0.1$  K. Adicionalmente, las incertidumbres combinadas expandidas  $U_c$  son las siguientes:  $U_c(dm/dt) = 0.006 \cdot 10^{-9}$   $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $U_c(\nu) = 3.5 \cdot 10^{-6}$   $(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $U(p) = 0.2$  Pa. Estas incertidumbres han sido calculadas con un factor de cobertura  $k=2.45$  y un nivel de confianza de 0.95 utilizando una distribución  $t$ -Student.



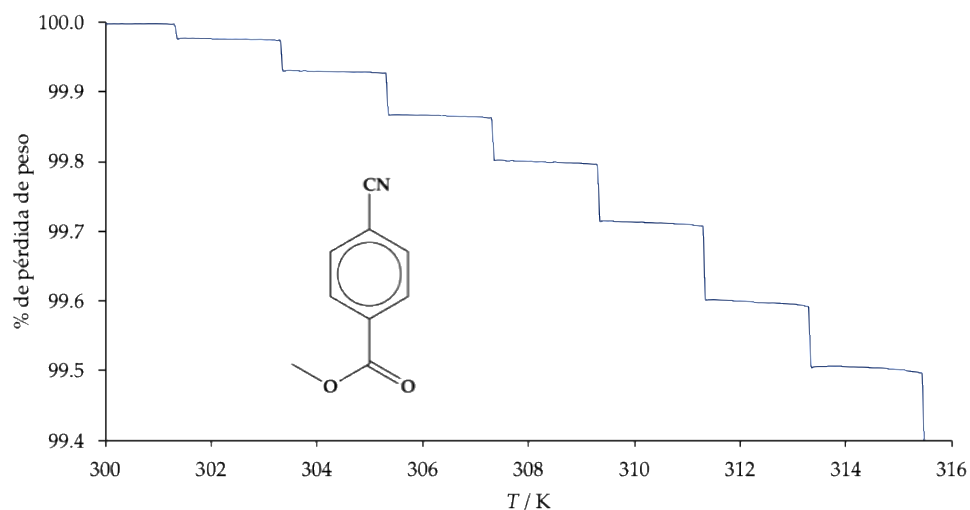
**Figura 31.** Comparación de las presiones de vapor del pireno en función de la temperatura: resultados de este trabajo versus datos reportados por otros autores:  $\diamond$  Oja & Subberg [106],  $\square$  Malaspina et al. [107],  $\triangle$  Sasse et al. [108],  $*$  Goldfarb & Suuberg [109].

En cuanto a las presiones de vapor de las primeras sustancias de prueba, pireno y fenantreno, estas fueron obtenidas mediante Ec. 64. Como se puede observar en la Tabla 15 y la Figura 31 y Figura 32 los valores de las presiones de vapor y sus tendencias lograron ser reproducidos con exactitud.

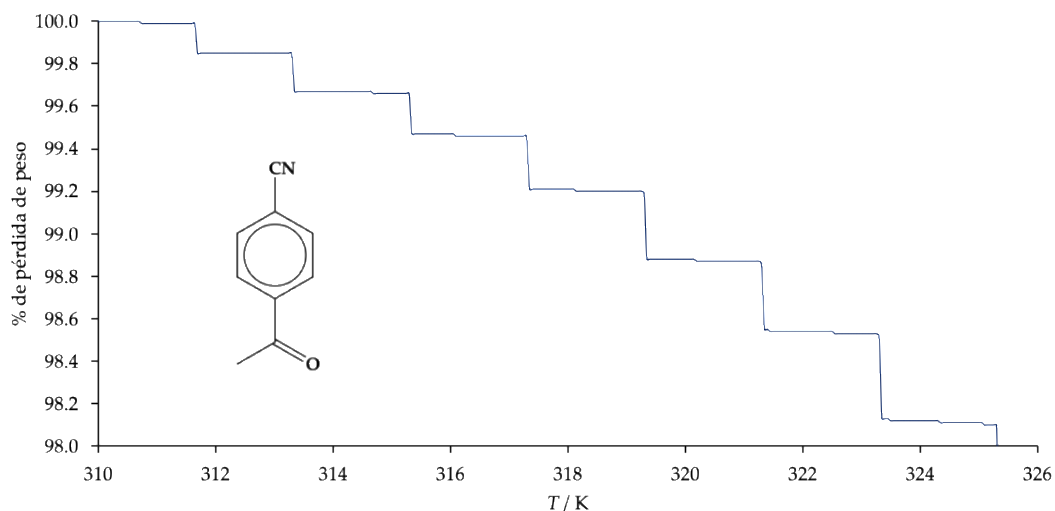


**Figura 32.** Comparación de las presiones de vapor del fenantreno en función de la temperatura: resultados de este trabajo versus datos reportados por otros autores:  $\diamond$ Oja & Subberg [106],  $\square$  Fonseca *et al.* [110],  $\ast$  Ribeiro & Monte,  $\triangle$  de Kruiff,  $\diamond$ Ruzicka *et al.* [111].

Dada la importancia de la obtención de la presión de vapor y la practicidad de la técnica y metodología empleadas, este aporte contribuyó a la publicación titulada “3-formylchromones: Vapor pressures and standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energy of sublimation” [112]. Posteriormente, se utilizó este método para obtener las presiones de vapor y las propiedades derivadas de ambas familias de compuestos en las que se centra esta investigación, los derivados del benzonitrilo y los derivados del 1,4-benzodioxano. Para el cálculo del coeficiente de  $\nu$ , posteriormente, de la presión de vapor, se realizaron 4 experimentos por compuesto. En la Figura 33, Figura 34 y Figura 35, se muestran los porcentajes de pérdida de masa para los derivados del benzonitrilo.



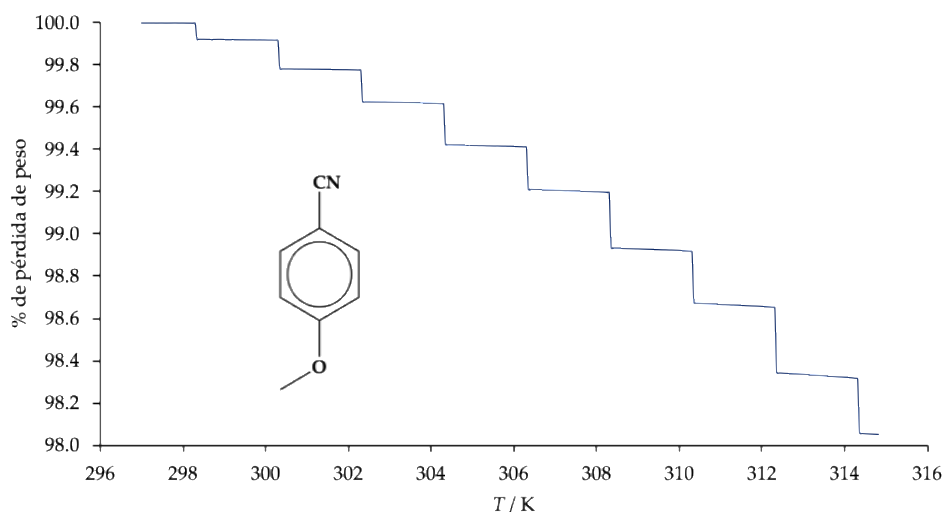
**Figura 33.** Termograma del porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura del metil *p*-cianobenzoato mediante TGA en régimen isotérmico.



**Figura 34.** Termograma del porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura del *p*-acetilbenzotrilo mediante TGA en régimen isotérmico.

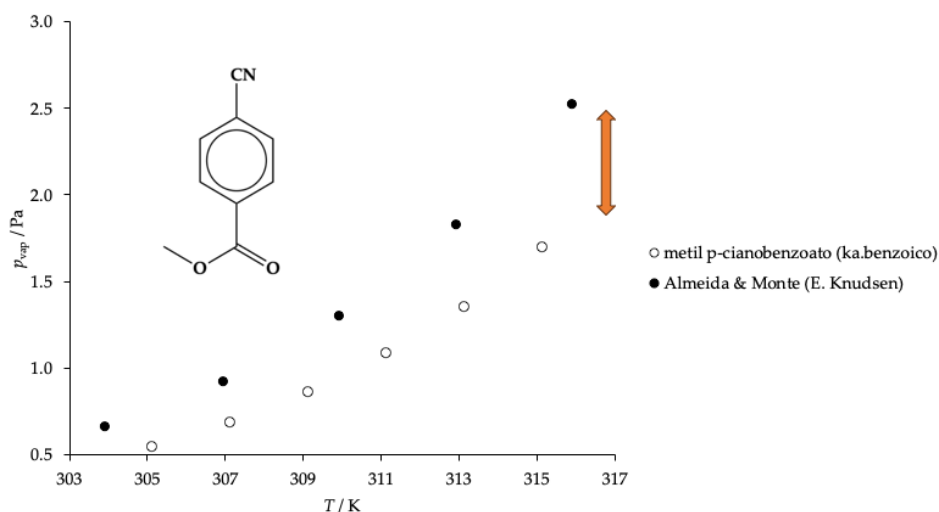
Antes de presentar los resultados de los compuestos de interés, es crucial subrayar la importancia de seleccionar la constante adecuada para cada sustancia, lo cual implicó superar varias dificultades iniciales. Estas se resolvieron de la siguiente manera:

Primero, surgió la necesidad de asegurar que las presiones de vapor obtenidas fueran precisas y de identificar si existía un material calibrante universal aplicable a todos los compuestos.



**Figura 35.** Termograma del porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura del p-metoxibenzonitrilo mediante TGA en régimen isotérmico.

La falta de un estándar universal hizo que la elección del calibrante se volviera un aspecto clave, especialmente al intentar reproducir las presiones de vapor del metil-p-cianobenzoato.



**Figura 36.** Comparación de las presiones de vapor obtenidas utilizando  $k_{\text{antraceno}}$  vs las obtenidas mediante efusión de Knudsen.

Al utilizar la constante  $k$  obtenida con antraceno, los valores calculados resultaron aproximadamente un 23.3 % menores que los reportados en la literatura (Figura 36), lo cual señaló una discrepancia significativa. Para comprender mejor esta variación, se compararon dichos valores con los obtenidos mediante técnicas de alta precisión, como la efusión de Knudsen y los métodos de torsión, ambos específicos para la medición de presiones de

vapor. En particular, la técnica de efusión de Knudsen mide la tasa de escape de vapor a través de un pequeño orificio en equilibrio, mientras que los métodos de torsión se basan en el monitoreo del torque generado por el gas en un sistema cerrado.

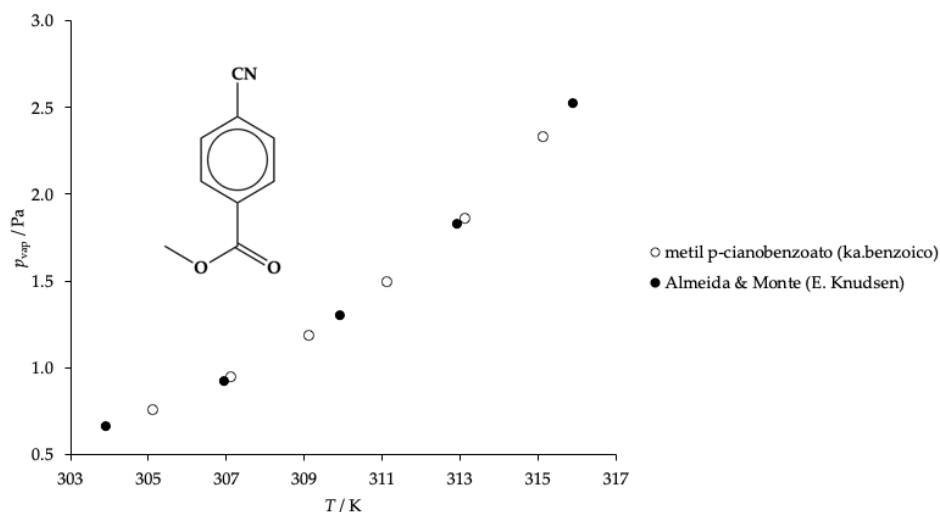
Para abordar esta discrepancia, la primera medida fue repetir los experimentos con antraceno, revisando factores experimentales como la calibración de la masa y la temperatura que pudieran haber afectado la obtención de la constante. Sin embargo, los resultados mostraron una desviación inferior al 2 % respecto al valor promedio, indicando que estos factores no eran la causa del problema.

La segunda medida consistió en cambiar el compuesto calibrante, seleccionando el ácido benzoico. Este compuesto, además de ser un estándar primario en la determinación de entalpías de cambio de fase, tiene una estructura similar a los derivados del benzonitrilo, ya que ambos contienen un anillo aromático con un sustituyente que puede rotar libremente. Esta característica contrasta con la estructura del antraceno, que posee tres anillos aromáticos fusionados en una conformación casi plana. Aunque la similitud estructural del antraceno con compuestos como el pireno y el fenantreno permitió reproducir con precisión sus presiones de vapor, no fue igualmente eficaz con los derivados del benzonitrilo.

Finalmente, tras realizar los experimentos pertinentes con ácido benzoico, se obtuvo un valor de  $k$  que resultó ser un 37.7 % mayor que el correspondiente al antraceno. Con este nuevo valor, las presiones de vapor del metil-*p*-cianobenzoato se ajustaron a los valores reportados en la literatura (Figura 37). Este ajuste resalta la importancia de seleccionar calibrantes con similitudes estructurales adecuadas a las sustancias de interés, ya que esto impacta directamente en la precisión de los valores de presión de vapor obtenidos.

En la Figura 37, se comparan los datos obtenidos en este trabajo, que abarcan un rango de temperaturas de (305.15 - 315.15) K, con los resultados reportados por Almeida & Monte [68], ajustados a un intervalo de (303.93 - 318.88) K para este análisis comparativo. Como se puede observar, los valores y la tendencia de las presiones de vapor son consistentes a lo largo del intervalo analizado, lo que sugiere una buena correlación en la precisión experimental y la reproducibilidad de los datos.

A partir de estos resultados, se decidió utilizar el valor de  $k$  obtenido con el ácido benzoico para estimar las presiones de vapor de otros derivados del benzonitrilo. Gracias a esta constante ajustada, se logró reproducir con precisión las presiones de vapor de esta familia de compuestos. Los resultados obtenidos y las implicaciones de este análisis se discutirán en detalle en la sección de conclusiones.



**Figura 37.** Comparación de las presiones de vapor. Los símbolos  $\circ$  representan las presiones obtenidas en este trabajo utilizando la constante del ácido benzoico, mientras que los símbolos  $\bullet$  corresponden a los valores reportados por Almeida & Monte [68] utilizando el método de efusión de Knudsen.

En cuanto a los resultados experimentales correspondientes al *p*-acetilbenzocnitrilo y *p*-metoxibenzenitrilo, se presentan en la Tabla 16 los valores de las tasas de pérdida de masa, el cálculo del coeficiente  $\nu$ , el intervalo de temperaturas evaluado y los valores de presión de vapor calculados utilizando el valor de  $k$  ajustado con ácido benzoico para cuatro experimentos. Estos resultados permiten observar la consistencia de las presiones de vapor estimadas para ambos compuestos, siguiendo la misma metodología aplicada previamente al metil-*p*-cianobenzoato.

**Tabla 16.** Valores experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) para cada temperatura ( $T$ ) a lo largo del tiempo ( $t$ ), cálculo del coeficiente ( $\nu$ ) y presión de vapor para el metil *p*-cianobenzoato, *p*-acetilbenzocnitrilo y *p*-metoxibenzenitrilo.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{t}{\text{s}}$	$\frac{dm}{dt} \cdot 10^9$ $\text{Kg} \cdot \text{s}^{-1}$				$\nu \cdot 10^4$ $(\text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$				$\frac{p}{\text{Pa}}$			
		Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4
<b>Metil <i>p</i>-cianobenzoato (cr)</b>													
305.15	2400	0.0082	0.0083	0.0086	0.0086	0.0480	0.0486	0.0500	0.0500	0.733	0.743	0.764	0.764
307.15	2400	0.0099	0.0106	0.0108	0.0108	0.0580	0.0620	0.0630	0.0630	0.886	0.947	0.963	0.963
309.15	1800	0.0124	0.0133	0.0136	0.0134	0.0730	0.0780	0.0800	0.0790	1.115	1.192	1.222	1.207
311.15	1800	0.0156	0.0166	0.0170	0.0170	0.0920	0.0980	0.1000	0.1000	1.406	1.498	1.528	1.528
313.15	1200	0.0198	0.0208	0.0211	0.0205	0.1170	0.1230	0.1250	0.1214	1.788	1.880	1.910	1.855
315.15	1200	0.0248	0.0252	0.0263	0.0265	0.1470	0.1493	0.1559	0.1570	2.246	2.281	2.382	2.399
<b><i>p</i>-Acetilbenzocnitrilo (cr)</b>													
317.15	3000	0.0219	0.0217	0.0212	0.0218	0.1305	0.1293	0.1264	0.1298	1.994	1.976	1.931	1.983
319.15	3000	0.0279	0.0281	0.0265	0.0270	0.1669	0.1676	0.1585	0.1614	2.550	2.561	2.422	2.466
321.15	2400	0.0341	0.0338	0.0332	0.0340	0.2041	0.2024	0.1992	0.2036	3.119	3.093	3.044	3.111
323.15	2400	0.0413	0.0404	0.0400	0.0409	0.2484	0.2428	0.2407	0.2458	3.796	3.710	3.678	3.756
325.15	2400	0.0505	0.0503	0.0481	0.0501	0.3047	0.3032	0.2900	0.3020	4.656	4.633	4.431	4.615

(.../... continúa en la siguiente página)

**Tabla 16** (continuación). Valores experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) para cada temperatura ( $T$ ) a lo largo del tiempo ( $t$ ), cálculo del coeficiente ( $v$ ) y presión de vapor para el metil *p*-cianobenzoato, *p*-acetilbenzoniitrilo y *p*-metoxibenzoniitrilo.

$\frac{T}{K}$	$\frac{t}{s}$	$\frac{dm}{dt} \cdot 10^9$ $\text{Kg} \cdot \text{s}^{-1}$				$v \cdot 10^4$ $(\text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$				$\frac{p}{\text{Pa}}$			
		Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4
<b>Metil <i>p</i>-cianobenzoato (cr)</b>													
305.15	2400	0.0082	0.0083	0.0086	0.0086	0.0480	0.0486	0.0500	0.0500	0.733	0.743	0.764	0.764
307.15	2400	0.0099	0.0106	0.0108	0.0108	0.0580	0.0620	0.0630	0.0630	0.886	0.947	0.963	0.963
309.15	1800	0.0124	0.0133	0.0136	0.0134	0.0730	0.0780	0.0800	0.0790	1.115	1.192	1.222	1.207
311.15	1800	0.0156	0.0166	0.0170	0.0170	0.0920	0.0980	0.1000	0.1000	1.406	1.498	1.528	1.528
313.15	1200	0.0198	0.0208	0.0211	0.0205	0.1170	0.1230	0.1250	0.1214	1.788	1.880	1.910	1.855
315.15	1200	0.0248	0.0252	0.0263	0.0265	0.1470	0.1493	0.1559	0.1570	2.246	2.281	2.382	2.399
<b><i>p</i>-Acetilbenzoniitrilo (cr)</b>													
317.15	3000	0.0219	0.0217	0.0212	0.0218	0.1305	0.1293	0.1264	0.1298	1.994	1.976	1.931	1.983
319.15	3000	0.0279	0.0281	0.0265	0.0270	0.1669	0.1676	0.1585	0.1614	2.550	2.561	2.422	2.466
321.15	2400	0.0341	0.0338	0.0332	0.0340	0.2041	0.2024	0.1992	0.2036	3.119	3.093	3.044	3.111
323.15	2400	0.0413	0.0404	0.0400	0.0409	0.2484	0.2428	0.2407	0.2458	3.796	3.710	3.678	3.756
325.15	2400	0.0505	0.0503	0.0481	0.0501	0.3047	0.3032	0.2900	0.3020	4.656	4.633	4.431	4.615
327.15	1800	0.0605	0.0610	0.0583	0.0584	0.3660	0.3688	0.3527	0.3531	5.593	5.636	5.390	5.396
329.15	1800	0.0739	0.0735	0.0714	0.0729	0.4484	0.4458	0.4329	0.4420	6.852	6.812	6.615	6.754
<b><i>p</i>-Metoxibenzoniitrilo (cr)</b>													
304.15	3000	0.0178	0.0187	0.0189	0.0185	0.1085	0.1139	0.1150	0.1129	1.658	1.740	1.757	1.725
306.15	2400	0.0222	0.0233	0.0240	0.0234	0.1358	0.1424	0.1467	0.1432	2.075	2.176	2.242	2.188
308.15	2400	0.0286	0.0296	0.0302	0.0298	0.1755	0.1815	0.1848	0.1827	2.682	2.773	2.824	2.792
310.15	1800	0.0365	0.0383	0.0382	0.0377	0.2244	0.2353	0.2350	0.2320	3.429	3.596	3.591	3.545
312.15	1800	0.0460	0.0483	0.0482	0.0477	0.2840	0.2977	0.2974	0.2941	4.340	4.549	4.544	4.494
314.15	1200	0.0578	0.0597	0.0600	0.0591	0.3577	0.3697	0.3716	0.3659	5.466	5.649	5.678	5.591

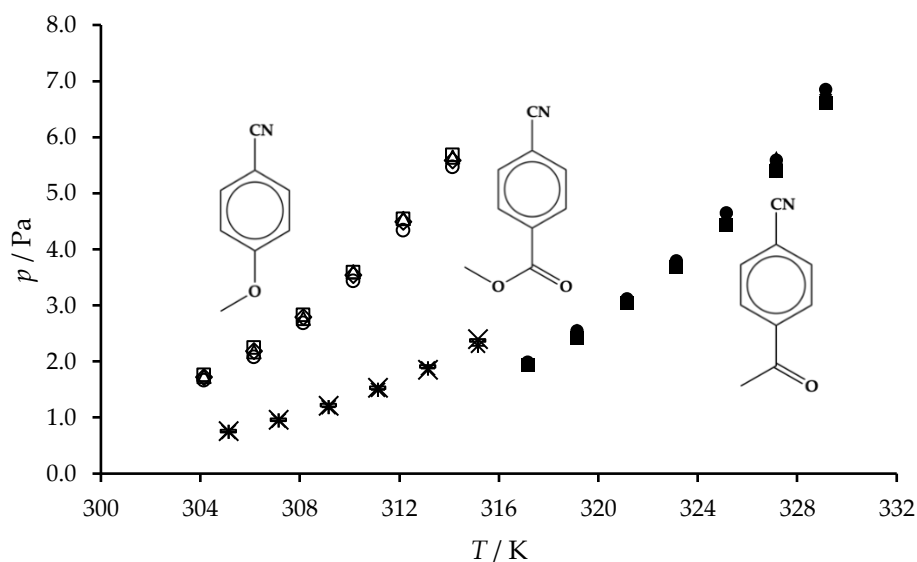
(---/--- fin de la tabla)

La incertidumbre estándar  $u(T)=0.1$  K. Adicionalmente, las incertidumbres combinadas expandidas  $U_c$  son las siguientes:  $U_c(dm/dt) = 0.006 \cdot 10^{-9}$   $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $U_c(v) = 3.5 \cdot 10^{-6}$   $(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $U_c(p) = 0.2$  Pa. Estas incertidumbres han sido calculadas con un factor de cobertura  $k=2.45$  y un nivel de confianza de 0.95 utilizando una distribución *t*-Student.

Utilizando los datos de la Tabla 16, se generó también la gráfica presentada en la Figura 38, donde se comparan las presiones de vapor de los tres compuestos analizados: *p*-metoxibenzoniitrilo, *p*-acetilbenzoniitrilo y metil-*p*-cianobenzoato, en el intervalo de temperaturas estudiado. En dicha gráfica, se observa que el *p*-metoxibenzoniitrilo presenta las presiones de vapor más elevadas a temperaturas más bajas, lo que sugiere la presencia de fuerzas intermoleculares más débiles en comparación con los otros compuestos.

Este comportamiento puede interpretarse en términos de las interacciones moleculares: debido a que el *p*-metoxibenzoniitrilo requiere menor energía para superar sus interacciones intermoleculares, sus moléculas tienen mayor facilidad para pasar de la fase sólida a la fase vapor. En contraste, tanto el *p*-acetilbenzoniitrilo como el metil-*p*-cianobenzoato muestran presiones de vapor más bajas a las mismas temperaturas, lo que indica que presentan

interacciones intermoleculares más fuertes, probablemente debido a la naturaleza polar de sus grupos funcionales.



**Figura 38.** Gráficos de presión de vapor en función de la temperatura para todos los derivados del benzonitrilo estudiados. Los símbolos ●, ▲, ■, ◆, corresponden a los experimentos 1, 2, 3, y 4 del *p*-acetilbenzonitrilo respectivamente. Los símbolos ○, △, □ y ◇ corresponden a los experimentos 1, 2, 3 y 4 del *p*-metoxibenzonitrilo respectivamente. Además, los símbolos \*, †, - y × corresponden a las series 1, 2, 3 y 4 del metil-*p*-cianobenzoato de metilo, respectivamente.

Estas diferencias en la presión de vapor reflejan directamente la facilidad con la que cada compuesto transita entre las fases sólida y gaseosa, un proceso influenciado por su estructura molecular y las fuerzas intermoleculares presentes.

De manera similar, se utilizó el valor de  $k$  obtenido con el ácido benzoico para estimar las presiones de vapor de los derivados del 1,4-benzodioxano: el 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico y el 6-nitro-1,4-benzodioxano. Dado el efecto de los sustituyentes sobre el anillo aromático, se sugiere que el comportamiento de estos compuestos sea más cercano al del ácido benzoico que al del antraceno. Esta suposición se fundamenta en la similitud estructural entre los derivados del ácido benzoico y los compuestos estudiados, en particular por las interacciones intermoleculares y las características de sus grupos funcionales.

Sin embargo, a diferencia de los derivados del benzonitrilo, en este caso no se disponía de datos experimentales previos sobre las presiones de vapor para comparar con los resultados obtenidos. A pesar de ello, los valores estimados son consistentes con las propiedades estructurales y las tendencias esperadas para compuestos de esta naturaleza.

En la Tabla 17 se presentan las tasas de pérdida de masa, el cálculo del coeficiente  $\nu$ , el intervalo de temperatura y las presiones de vapor obtenidas. Estos resultados complementan las estimaciones previas, proporcionando una base sólida para analizar el comportamiento térmico de los derivados del 1,4-benzodioxano.

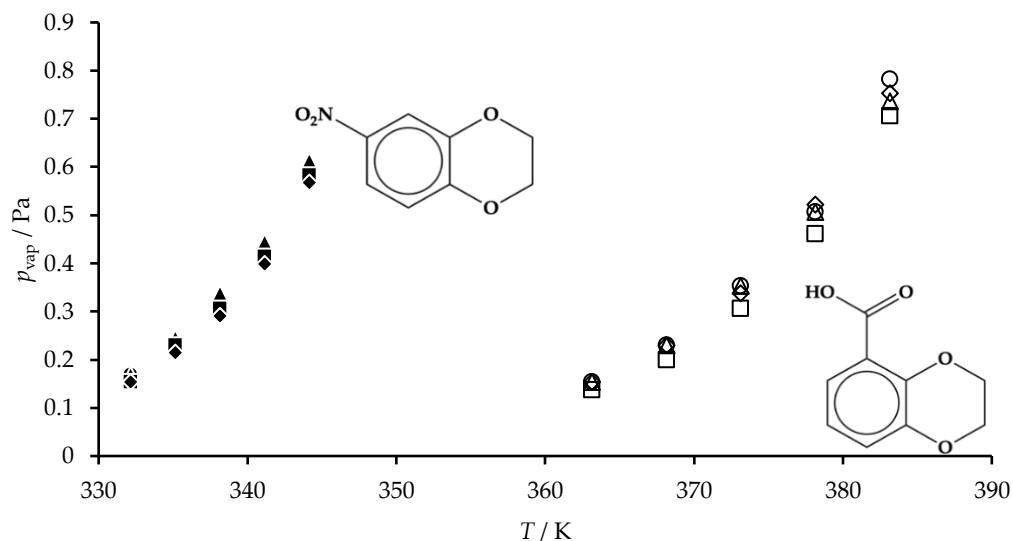
**Tabla 17.** Valores experimentales de la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) para cada temperatura ( $T$ ) a lo largo del tiempo ( $t$ ), cálculo del coeficiente ( $\nu$ ) y presión de vapor para el 6-nitro-1,4-benzodioxano y el 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico.

$\frac{T}{K}$	$\frac{t}{s}$	$\frac{dm}{dt} \cdot 10^9$ $\text{Kg} \cdot \text{s}^{-1}$				$\nu \cdot 10^4$ $(\text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$				$\frac{p}{\text{Pa}}$			
		Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4
<b>6-nitro-1,4-benzodioxano (cr)</b>													
332.15	3600	0.0020	0.0021	0.0019	0.0018	0.0011	0.0011	0.001	0.0010	0.169	0.169	0.154	0.154
335.15	2400	0.0028	0.0029	0.0027	0.0026	0.0015	0.0016	0.0015	0.0014	0.230	0.246	0.230	0.215
338.15	2400	0.0038	0.0039	0.0036	0.0035	0.0021	0.0022	0.002	0.0019	0.323	0.338	0.307	0.292
341.15	1800	0.0051	0.0053	0.0049	0.0047	0.0028	0.0029	0.0027	0.0026	0.430	0.445	0.415	0.399
344.15	1800	0.007	0.0071	0.0068	0.0067	0.0039	0.0040	0.0038	0.0037	0.599	0.614	0.584	0.568
<b>1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico (cr)</b>													
363.15	3600	0.0018	0.0015	0.0018	0.0017	0.0010	0.0009	0.0010	0.0010	0.154	0.138	0.154	0.154
368.15	2400	0.0026	0.0022	0.0026	0.0026	0.0015	0.0013	0.0015	0.0015	0.23	0.2	0.23	0.23
373.15	2400	0.0039	0.0034	0.0039	0.0038	0.0023	0.0020	0.0023	0.0022	0.353	0.307	0.353	0.338
378.15	1800	0.0057	0.0052	0.0056	0.0058	0.0033	0.0030	0.0033	0.0034	0.507	0.461	0.507	0.522
383.15	1800	0.0087	0.0079	0.0082	0.0084	0.0051	0.0046	0.0048	0.0049	0.783	0.707	0.737	0.753

La incertidumbre estándar  $u(T)=0.1$  K. Adicionalmente, las incertidumbres combinadas expandidas  $U_c$  son las siguientes:  $U_c(dm/dt) = 0.006 \cdot 10^{-9}$   $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $U_c(\nu) = 3.5 \cdot 10^{-6}$   $(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $U(p) = 0.2$  Pa. Estas incertidumbres han sido calculadas con un factor de cobertura  $k=2.45$  y un nivel de confianza de 0.95 utilizando una distribución  $t$ -Student.

A partir de estos datos, se elaboró una gráfica comparativa de las presiones de vapor en función de la temperatura para los dos compuestos: el 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico y el 6-nitro-1,4-benzodioxano. Esta gráfica ilustra de manera clara cómo varían las presiones de vapor con la temperatura, destacando las diferencias en el comportamiento térmico entre ambos compuestos.

El análisis comparativo sugiere que, aunque ambos compuestos siguen patrones coherentes con sus estructuras moleculares y fuerzas intermoleculares, el 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico exhibe una mayor estabilidad térmica, reflejada en presiones de vapor más bajas a una misma temperatura en comparación con el 6-nitro-1,4-benzodioxano. Este comportamiento puede atribuirse a las diferencias en los grupos funcionales y las interacciones intermoleculares específicas de cada compuesto, que modulan su tendencia a sublimar bajo condiciones térmicas similares.



**Figura 39.** Gráficos de presión de vapor en función de la temperatura para todos los derivados del 1,4-benzodioxano. Los símbolos ●, ▲, ■, ◆, corresponden a los experimentos 1, 2, 3, y 4 del 6-nitro-1,4-benzodioxano respectivamente. Los símbolos ○, △, □ y ◇ corresponden a los experimentos 1, 2, 3 y 4 del 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico respectivamente.

Uno de los desafíos en este trabajo ha sido la obtención de datos completos para el análisis termogravimétrico (TGA) del 1,4-benzodioxano-6-ácido carboxílico. Durante el proceso de investigación, surgió la necesidad de realizar ajustes metodológicos que implicaron una revisión detallada de los procedimientos experimentales, lo cual fue crucial para garantizar la precisión de los resultados obtenidos. Este enfoque en la optimización de la metodología limitó la posibilidad de concluir algunos experimentos adicionales inicialmente previstos. Sin embargo, los datos obtenidos proporcionan una comprensión sólida del comportamiento térmico de los derivados del 1,4-benzodioxano. En particular, los estudios sobre el 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico y el 6-nitro-1,4-benzodioxano han permitido observar importantes tendencias en sus propiedades térmicas. La complejidad de los ajustes metodológicos realizados subraya la relevancia de continuar investigando para mejorar el entendimiento de los procesos de sublimación y otros comportamientos térmicos en estos compuestos.

#### 4.2.4 Entalpías y entropías de cambio de fase.

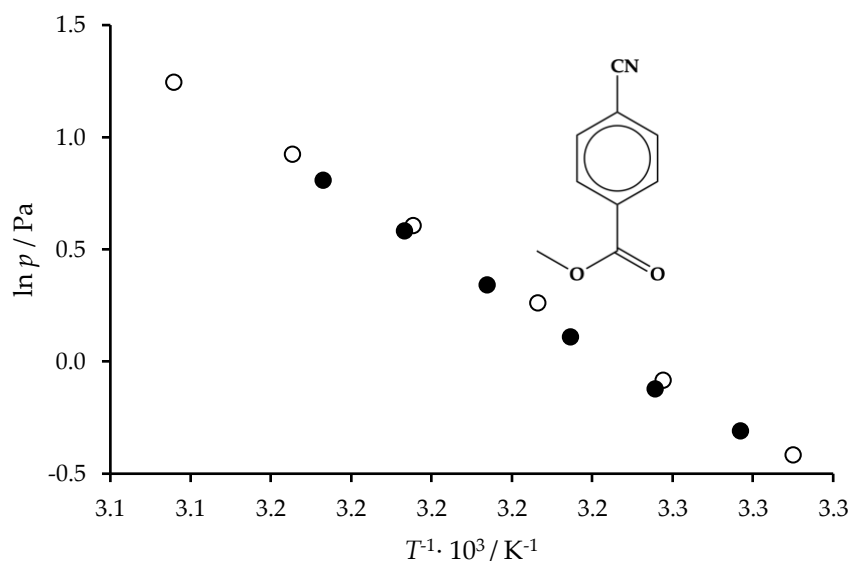
Para la determinación de las entalpías de cambio de fase, se utilizaron los valores de presión de vapor y temperatura obtenidos en el apartado anterior, aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron en su forma integrada sin límites a los datos experimentales de los siete compuestos estudiados:

$$\ln p_{\text{vap}} = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H(T_m)}{R} \frac{1}{T} + C \quad \text{Ec. 65}$$

Para facilitar el análisis, esta ecuación se reformuló en términos de dos constantes,  $a$  y  $b$ :

$$\ln p_{\text{vap}} = a + b (1/T). \quad \text{Ec. 66}$$

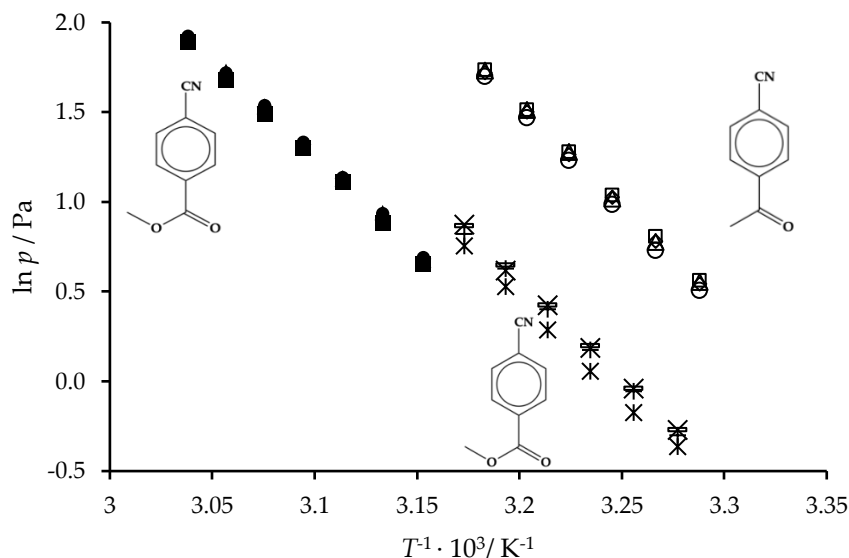
Este ajuste permitió calcular las entalpías de sublimación, así como otros parámetros termodinámicos de interés. En la Figura 40, se muestra el ajuste correspondiente al metil  $p$ -cianobenzoato, donde se comparan nuestros resultados con los reportados por Almeida & Monte [68].



**Figura 40.** Gráfica del  $\ln p_{\text{vap}}$  vs  $T^{-1}$ . Los símbolos  $\circ$  representan los valores obtenidos en este trabajo, mientras que los símbolos  $\bullet$  corresponden a los valores reportados por Almeida & Monte [68] utilizando el método de efusión de Knudsen.

De manera similar, la Figura 41 presentan las gráficas obtenidas para los tres derivados de benzonitrilo.

A partir de estas gráficas, se extrajeron los parámetros " $a$ " y " $b$ " para cada compuesto. El parámetro " $b$ " está directamente relacionado con el término  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H/R$ , que describe la variación de la entalpía de sublimación dividida por la constante molar de los gases ( $R$ ). Esto permitió calcular la entalpía de sublimación a la temperatura media experimental ( $T_{\text{med}}$ ), proporcionando una visión cuantitativa del cambio de fase en cada uno de los compuestos.



**Figura 41.** Gráfica del  $\ln p_{\text{vap}}$  vs  $T^{-1}$ . Los símbolos  $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ,  $\blacklozenge$ , corresponden a los experimentos 1, 2, 5, y 4 del *p*-acetilbenzocianuro respectivamente. Los símbolos  $\circ$ ,  $\triangle$ ,  $\square$  y  $\diamond$  corresponden a los experimentos 1, 2, 3 y 4 del *p*-metoxibenzoato de metilo respectivamente. Además, los símbolos  $*$ ,  $+$ ,  $-$  y  $\times$  corresponden a las series 1, 2, 3 y 4 del metil-*p*-cianobenzoato de metilo, respectivamente.

A continuación, utilizando la presión de equilibrio  $\langle p(T_{\text{med}}) \rangle$ , se calculó la entropía de sublimación  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S$  bajo las condiciones de equilibrio, empleando la ecuación derivada de la segunda ley de la termodinámica para un cambio de fase:

$$\Delta_{\text{sub}}S \{T, p(T_{\text{med}})\} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H(T_{\text{med}})}{T_{\text{med}}}. \quad \text{Ec. 67}$$

En esta expresión,  $\Delta_{\text{sub}}S \{T, p(T_{\text{med}})\}$  representa la entropía de sublimación, calculada a la temperatura media  $T_{\text{med}}$ ,  $p(T_{\text{med}})$ . Por otro lado  $\Delta_{\text{sub}}H(T_{\text{med}})$ , corresponde a la entalpía de sublimación determinada a  $T_{\text{med}}$ .

Este análisis no solo permite una evaluación precisa de las propiedades termoquímicas asociadas a la transición de fase, sino que también proporciona una comprensión más profunda de las interacciones moleculares que influyen en el comportamiento de los compuestos en la fase vapor. Los valores individuales de los parámetros de Clausius-Clapeyron, incluyendo la presión de vapor a la temperatura media ( $T_{\text{med}}$ ) la entalpía y la entropía de sublimación a ( $T_{\text{med}}$ ), se presentan en la Tabla 18, junto con las incertidumbres asociadas a la pendiente ( $\sigma^b$ ), la intersección ( $\sigma^a$ ) y el resto de las incertidumbres correspondientes a las propiedades mencionadas. Las descripciones detalladas de estas incertidumbres se encuentran en el pie de tabla.

**Tabla 18.** Resultados experimentales de los derivados del benzonitrilo. “*a*” y “*b*” son los coeficientes de la ecuación de Clausius-Clapeyron.  $T_{\text{med}}$  es la temperatura promedio experimental,  $p$  es la presión de vapor,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H$  es la entalpía de sublimación, y  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S$  es la entropía de sublimación.

Experimento	$a^a$	$b^a$	$\frac{T_{\text{med}}}{\text{K}}^b$	$\frac{p(T_{\text{med}})}{\text{Pa}}^c$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(T_{\text{med}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}^d$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S\{T, p(T_{\text{med}})\}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}^e$
<b>metil-<i>p</i>-cianobenzoato (cr)</b>						
1	35.39 ± 0.511	10 902 ± 223		1.270	90.6 ± 1.9	
2	35.26 ± 0.168	10 846 ± 127		1.330	90.2 ± 1.1	
3	35.59 ± 0.111	10 942 ± 133	310.15	1.364	91.0 ± 1.1	
4	35.40 ± 0.262	10 885 ± 159		1.356	90.5 ± 1.3	
Promedio	35.41 ± 0.263	10 894 ± 161		1.330	90.6 ± 1.4	292 ± 5
<b><i>p</i>-acetilbenzonitrilo (cr)</b>						
1	34.09 ± 0.178	10 585 ± 136		3.785	88.0 ± 1.1	
2	34.19 ± 0.289	10 620 ± 174		3.763	88.3 ± 1.5	
3	34.00 ± 0.185	10 570 ± 139	323.15	3.646	87.9 ± 1.2	
4	33.83 ± 0.320	10 507 ± 183		3.725	87.4 ± 1.5	
Promedio	34.03 ± 0.243	10 571 ± 158		3.730	87.9 ± 1.3	272 ± 4
<b><i>p</i>-metoxibenzonitrilo (cr)</b>						
1	38.30 ± 0.130	11 499 ± 111		3.018	95.6 ± 0.9	
2	38.06 ± 0.215	11 410 ± 143		3.166	94.9 ± 1.2	
3	37.48 ± 0.102	11 229 ± 157	309.15	3.183	93.4 ± 1.3	
4	37.70 ± 0.093	11 302 ± 117		3.132	94.0 ± 1.0	
Promedio	37.89 ± 0.135	11 360 ± 132		3.125	94.5 ± 1.1	306 ± 4

<sup>a</sup> Las incertidumbres corresponden a las incertidumbres estándar de los parámetros ajustados a la ecuación.

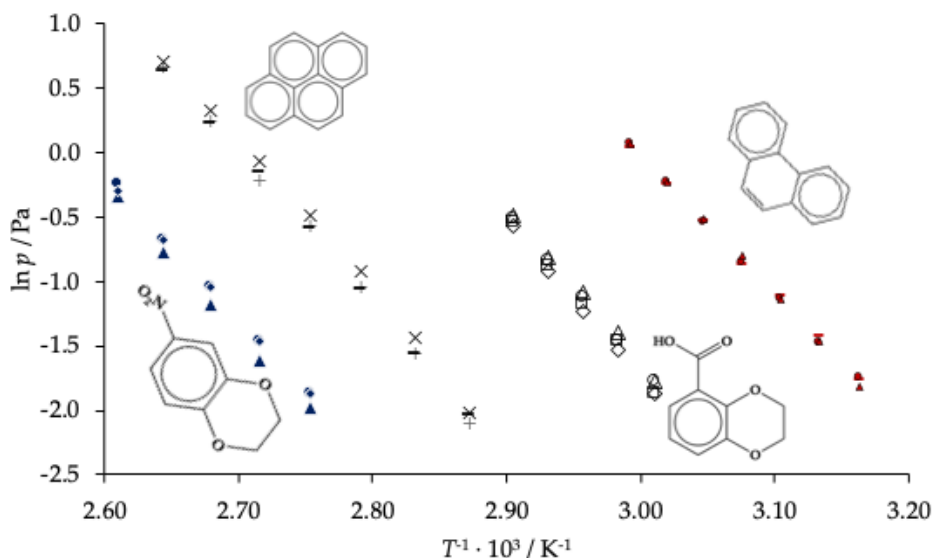
<sup>b</sup> La incertidumbre estándar,  $u(T)$ , es de 0.1 K.

<sup>c</sup> La incertidumbre expandida,  $U(p)$ , es de 0.2 Pa, con un factor de cobertura,  $k = 2.45$  y un nivel de confianza del 95%, basado en una distribución  $t$  de Student.

<sup>d</sup> La incertidumbre corresponde a la incertidumbre estándar,  $u$ , y se calculó a partir de la incertidumbre de la pendiente,  $b$ , multiplicada por  $R$ .

<sup>e</sup> La incertidumbre estándar,  $u$ , se calculó de la siguiente manera:  $u = \sqrt{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S^2 \left[ \left( \frac{u_{\Delta_{\text{sub}}H}}{\Delta_{\text{sub}}H} \right)^2 + \left( \frac{u_T}{T_{\text{med}}} \right)^2 \right]}$

De manera similar, las gráficas del  $\ln(p_{\text{vap}})$  frente a  $T^{-1}$  para los derivados del 1,4-benzodioxano, el pireno y el fenantreno, presentadas en la Figura 42, proporcionan una representación visual clara de la relación entre la temperatura y la presión de vapor de los compuestos estudiados.



**Figura 42.** Gráfica del  $\ln p_{\text{vap}}$  vs  $T^{-1}$ . Los símbolos  $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ,  $\blacklozenge$ , corresponden a los experimentos 1, 2, 5, y 4 del 6-nitro-1,4-benzodioxano respectivamente. Los símbolos  $\circ$ ,  $\triangle$ ,  $\square$  y  $\diamond$  corresponden a los experimentos 1, 2, 3 y 4 del 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico respectivamente. Además, los símbolos  $+$ ,  $-$  y  $\times$  corresponden a los experimentos 1, 2 y 3 pireno, respectivamente, y finalmente. Los símbolos  $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ ,  $\blacklozenge$ , corresponden a los experimentos 1, 2 y 3 del fenantreno.

A partir de estas gráficas, se generan los parámetros termodinámicos que se recogen en la Tabla 19, la cual sigue el mismo formato que la Tabla 18. Esta tabla presenta de manera concisa y estructurada los valores de presión de vapor, entalpía y entropía de sublimación, junto con sus respectivas incertidumbres. Tanto las gráficas como la tabla facilitan una comparación directa entre los diferentes compuestos, permitiendo identificar patrones moleculares y tendencias termodinámicas en cada grupo de sustancias.

**Tabla 19.** Resultados experimentales de pireno, fenantreno, 6-nitro-1,4-benzodioxano y 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico. “ $a$ ” y “ $b$ ” son los coeficientes de la ecuación de Clausius-Clapeyron.  $T_{\text{med}}$  es la temperatura promedio experimental,  $p$  es la presión de vapor,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H$  es la entalpía de sublimación, y  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S$  es la entropía de sublimación del pireno y fenantreno

Experimento	$a^a$	$b^a$	$T_{\text{med}}^b$ K	$p(T_{\text{med}})^c$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(T_{\text{med}})^d$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S\{T, p(T_{\text{med}})\}^e$ J · mol <sup>-1</sup>
<b>Pireno</b>						
1	32.70 ± 0.66	11 965 ± 296		0.978	99.5 ± 2.5	
2	31.65 ± 0.44	11 576 ± 242		0.991	96.2 ± 2.0	
3	32.23 ± 0.43	11 779 ± 239	365.15	1.016	97.9 ± 2.0	
4	31.58 ± 0.23	11 556 ± 177		0.976	96.1 ± 1.5	
Promedio	32.04 ± 0.44	11 719 ± 239		0.990	97.4 ± 2.0	266 ± 5
<b>Fenantreno</b>						
1	33.18 ± 0.54	11 058 ± 239	325.15	0.437	92.0 ± 2.2	

(.../... continúa en la siguiente página)

**Tabla 19** (continuación). Resultados experimentales de pireno, fenantreno, 6-nitro-1,4-benzodioxano y 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico. “a” y “b” son los coeficientes de la ecuación de Clausius-Clapeyron.  $T_{\text{med}}$  es la temperatura promedio experimental,  $p$  es la presión de vapor,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H$  es la entalpía de sublimación, y  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S$  es la entropía de sublimación del pireno y fenantreno

Experimento	$a^a$	$b^a$	$T_{\text{med}}^b$ K	$p(T_{\text{med}})^c$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(T_{\text{med}})^d$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S\{T, p(T_{\text{med}})\}^e$ J · mol <sup>-1</sup>
2	33.22 ± 0.67	11 069 ± 265	325.15	0.439	93.6 ± 1.6	
3	33.77 ± 0.37	11 260 ± 198		0.423	87.9 ± 1.2	
4	32.82 ± 0.16	10 938 ± 128		0.440	90.9 ± 1.1	
Promedio	33.25 ± 0.44	11 081 ± 208		0.435	92.1 ± 1.7	
<b>6 nitro-1,4-benzodioxano</b>						
1	34.44 ± 0.25	12 032 ± 168	338.15	$2.697 \times 10^{-3}$	100.0 ± 1.4	300 ± 6
2	34.65 ± 0.31	12 091 ± 277		$2.726 \times 10^{-3}$	100.5 ± 2.3	
3	35.53 ± 0.15	12 413 ± 241		$2.227 \times 10^{-3}$	103.2 ± 2.0	
4	35.15 ± 0.41	12 298 ± 217		$2.247 \times 10^{-3}$	102.2 ± 1.8	
Promedio	35.15 ± 0.28	12 209 ± 229	$2.473 \times 10^{-3}$	101.5 ± 1.9		
<b>1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico</b>						
1	29.42 ± 0.43	11 413 ± 234	373.15	$1.779 \times 10^{-4}$	92.4 ± 1.9	249 ± 4
2	29.10 ± 0.25	11 249 ± 188		$1.418 \times 10^{-4}$	90.8 ± 1.6	
3	28.20 ± 0.12	10 920 ± 127		$2.195 \times 10^{-4}$	94.9 ± 1.1	
4	28.72 ± 0.19	11 114 ± 160		$1.929 \times 10^{-4}$	93.5 ± 1.3	
Promedio	28.86 ± 0.25	11 174 ± 177	$1.830 \times 10^{-4}$	92.9 ± 1.3		

(.../... fin de la tabla)

<sup>a</sup> Las incertidumbres corresponden a las incertidumbres estándar de los parámetros ajustados a la ecuación.

<sup>b</sup> La incertidumbre estándar,  $u(T)$ , es de 0.1 K.

<sup>c</sup> La incertidumbre expandida,  $U(p)$ , es de 0.2 Pa, con un factor de cobertura,  $k = 2.45$  y un nivel de confianza del 95%, basado en una distribución  $t$  de Student.

<sup>d</sup> La incertidumbre corresponde a la incertidumbre estándar,  $u$ , y se calculó a partir de la incertidumbre de la pendiente,  $b$ , multiplicada por  $R$ .

<sup>e</sup> La incertidumbre estándar,  $u$ , se calculó de la siguiente manera:  $u = \sqrt{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S^2 \left[ \left( \frac{u_{\Delta_{\text{sub}}H}}{\Delta_{\text{sub}}H} \right)^2 + \left( \frac{u_T}{T_{\text{med}}} \right)^2 \right]}$

Se determinaron tanto la entalpía molar estándar de sublimación como la entropía molar estándar de sublimación a una temperatura de  $T = 298.15$  K para todos los compuestos estudiados, empleando la Ec. 68 y la Ec. 69, respectivamente. En ambas ecuaciones, el factor  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}$ , que representa la diferencia entre la capacidad calorífica en fase cristalina y la fase gaseosa, se calculó a partir de una de las ecuaciones propuestas por Chickos *et al.* [113] (Ec. 70), la cual utiliza las capacidades caloríficas a  $T = 298.15$  K de los derivados del benzonitrilo [87] como base para su estimación. Los resultados de estos cálculos se presentan en la Tabla 18.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ} = -[0.75 + 0.15 C_{p,m}^{\circ}(\text{cr})] \quad \text{Ec. 68}$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(T_{\text{med}}) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K} - T_{\text{med}}) \quad \text{Ec. 69}$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S\{T_{\text{med}}, p(T_{\text{med}})\} + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ} \cdot \ln[298.15 \text{ K}/(T_{\text{med}})] + R \ln\left(\frac{p(T_{\text{med}})}{p^{\circ}}\right) \quad \text{Ec. 70}$$

La ecuación 67 nos permite realizar el cálculo de la entropía a 298.15 K, considerando todas las contribuciones diferentes al cambio total de entropía. En otras palabras, el cambio total de entropía es la suma de las correcciones necesarias para ajustar la entropía de sublimación desde las condiciones de  $\langle T_{\text{med}} \rangle$  y  $p(\langle T_{\text{med}} \rangle)$  a las condiciones estándar (1 bar y una temperatura de referencia). Para la derivación de la ecuación anterior, ver "[Anexo 7: Cálculo de la entropía estándar.](#)"

**Tabla 20.** Temperatura, presión de vapor, entropía y entalpía de sublimación a la temperatura media experimental que son necesarias para calcular la entropía y entalpía molar de sublimación a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Compuesto	$T_m^a$ K	$p(T_m)^b$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S\{T, p(T)\}^c$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(T_m)^d$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S^{\circ}(298.15 \text{ K})^e$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(298.15 \text{ K})^f$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref
metiyl <i>p</i> -cianobenzoato (cr)	338.90	25.08		$89.2 \pm 0.1$	$196.6 \pm 0.3$	$89.9 \pm 0.1$	[68]
	310.15	1.330	$292 \pm 5$	$90.6 \pm 3.3$	$199.9 \pm 11$	$91.0 \pm 3.3$	Este trabajo
<i>p</i> -acetilbenzocitrilo (cr)	323.15	3.730	$272 \pm 4$	$87.9 \pm 3.1$	$191.7 \pm 9.0$	$88.7 \pm 3.1$	Este trabajo
<i>p</i> -metoxibenzoitrilo (cr)	309.15	3.125	$306 \pm 4$	$94.5 \pm 2.6$	$221.0 \pm 9.0$	$94.9 \pm 2.6$	Este trabajo
6-nitro-1,4-benzodioxano (cr)	338.15	$2.473 \times 10^{-3}$	$300 \pm 6$	$101.5 \pm 1.9$	$158.4 \pm 6.0$	$102.8 \pm 4.7$	Este trabajo
1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico (cr)	373.15	$1.830 \times 10^{-4}$	$249 \pm 4$	$92.9 \pm 1.3$	$88.9 \pm 4.0$	$95.3 \pm 2.7$	Este trabajo
	365.65	0.990	$266 \pm 5$	$97.4 \pm 4.7$	$177 \pm 11$	$99.6 \pm 4.7$	Este trabajo
	353					$103.1 \pm 6.5$	[106]
	387.1		252	97.7		101.0	[108]
	351.5		278	$97.8 \pm 3.3$		$99.6 \pm 3.3$	[109]
Pireno (cr)	383.5		255	$97.7 \pm 1.5$	$177.8 \pm 7.2$	$100.8 \pm 1.5$	[107]
	325.15	0.435	$283 \pm 5$	$92.1 \pm 4.0$	$183 \pm 11$	$93.0 \pm 4.0$	Este trabajo
	318					$95.0 \pm 4.4$	[106]
	350		249	$87.2 \pm 1.1$		$90.9 \pm 1.7$	[114]
Fenantreno (cr)	303		314	$95.0 \pm 0.6$		$95.2 \pm 0.6$	[115]
	388.15		217	$84.3 \pm 0.8$		$89.6 \pm 0.8$	[116]
						$92.1 \pm 0.6$	[117]

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar  $u$  es  $u(T)=0.1 \text{ K}$ .

<sup>b</sup> La incertidumbre expandida  $U(p)$  es  $0.2 \text{ Pa}$ , calculado con un factor de cobertura  $k = 2.45$  y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución  $t$ -Student.

<sup>c</sup> Incertidumbre estándar,  $u$ , fue calculada como:  $u = \sqrt{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S^2 \left[ \left( \frac{u_{\Delta_{\text{sub}}H}}{\Delta_{\text{sub}}H} \right)^2 + \left( \frac{u_T}{T_m} \right)^2 \right]}$ .

<sup>d</sup> La incertidumbre corresponde a la expandida,  $U$ , con un factor de cobertura de  $k = 2.36$  y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución  $t$ -Student.

<sup>e</sup> La incertidumbre corresponde a la expandida  $U$ , con un factor de cobertura  $k = 2.26$  y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución  $t$ -Student.

<sup>f</sup> La incertidumbre se calculó utilizando el método de raíz de la suma de cuadrados.

Una vez obtenidas tanto la entropía como la entalpía de sublimación a  $T = 298.15 \text{ K}$ , se pudo calcular la energía de Gibbs de sublimación a la misma temperatura, utilizando la relación:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H^{\circ} - [(298.15 \text{ K}) \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S^{\circ}] \quad \text{Ec. 71}$$

Este cálculo proporciona una visión más completa de la termodinámica del proceso de sublimación, permitiendo comparar la estabilidad relativa de los compuestos en fase gaseosa frente a la fase sólida. Los valores de la energía de Gibbs calculados se presentan en la Tabla 21, donde se evidencia la influencia de las diferentes estructuras moleculares en la sublimación de los compuestos.

**Tabla 21.** Entalpías molares, entropías y energías de Gibbs de sublimación a  $p^{\circ} = 10^5 \text{ Pa}$  y  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Compuesto	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H^{\circ \text{a}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S^{\circ \text{b}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G^{\circ \text{c}}$	Referencia
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Methyl <i>p</i> -cianobenzoato (cr)	$89.9 \pm 0.1$	$196.6 \pm 0.3$	$31.29 \pm 0.01$	Almeida & Monte [68]
	$91.0 \pm 3.3$	$199.9 \pm 11.0$	$31.4 \pm 3.5$	Este trabajo
<i>p</i> -Acetilbenzocitrilo (cr)	$88.7 \pm 3.1$	$191.7 \pm 9.0$	$31.5 \pm 3.2$	Este trabajo
<i>p</i> -Metoxibenzocitrilo (cr)	$94.9 \pm 2.6$	$221.0 \pm 9.0$	$29.0 \pm 2.7$	Este trabajo
6-nitro-1,4-benzodioxano (cr)	$102.8 \pm 4.7$	$158.4 \pm 6.0$	$55.6 \pm 4.7$	Este trabajo
1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico (cr)	$95.3 \pm 2.7$	$88.9 \pm 4.0$	$68.8 \pm 3.2$	Este trabajo
Pireno (cr)	$99.6 \pm 4.7$	$177 \pm 11$	$46.8 \pm 4.7$	Este trabajo
	$100.8 \pm 1.5$	$177.8 \pm 7.2$	$47.8 \pm 0.5$	Malaspina <i>et al</i> [107]
	$101.0 \pm 0.56$	$178.6 \pm 3.4$	$47.8 \pm 0.8$	Santos <i>et al.</i> [118]
		175.8	46.9	Ružička <i>et al.</i> [111]
Fenantreno (cr)	$93.0 \pm 4.0$	$183 \pm 11$	$38.4 \pm 4.0$	<b>Este trabajo</b>
	$92.11 \pm 0.16$	$182.3 \pm 0.5$	$37.76 \pm 0.16$	Fonseca <i>et al.</i> [110]
	$91.6 \pm 0.4$	$183 \pm 11$	$37.2 \pm 0.3$	Ribeiro <i>et al.</i> [119]

<sup>a</sup> La incertidumbre se calculó utilizando el método de raíz de la suma de cuadrados.

<sup>b</sup> La incertidumbre corresponde a la expandida  $U$ , con un factor de cobertura  $k = 2.26$  y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución  $t$ -Student.

Los valores de la energía de Gibbs de sublimación presentados en la Tabla 21 nos permiten comparar la facilidad con la que subliman los compuestos estudiados. En este contexto, el *p*-metoxibenzocitrilo exhibe la menor dificultad, mientras que, por el contrario, el *p*-acetilbenzocitrilo resalta esta característica, siendo el que presenta la mayor dificultad para pasar del estado sólido al gaseoso. Esta tendencia es claramente evidente en el gráfico representado en la Figura 38.

En cuanto a la energía de Gibbs de sublimación de los derivados del 1,4-benzodioxano, se observa que el ácido 1,4-benzodioxan-5-carboxílico requiere más energía para pasar de la fase sólida a la fase gaseosa en comparación con el 6-nitro-1,4-benzodioxano. Esta diferencia sugiere que las interacciones intermoleculares en el ácido 1,4-benzodioxan-5-carboxílico son más fuertes, lo que implica una mayor energía para vencer dichas interacciones y sublimar.

El grupo carboxilo (-COOH) juega un papel clave en este comportamiento, ya que es capaz de formar enlaces de hidrógeno que estabilizan significativamente la fase sólida. Por otro lado, el grupo nitro (-NO<sub>2</sub>), aunque polar, no genera interacciones tan fuertes en la fase sólida, lo que facilita la transición hacia la fase gaseosa con un menor requerimiento energético.

Los resultados reflejan claramente cómo los grupos funcionales influyen en la estabilidad térmica y en la dinámica de cambio de fase de estos compuestos. El grupo carboxilo, al proporcionar una mayor estabilización mediante enlaces de hidrógeno, está asociado con una mayor energía de Gibbs de sublimación. En contraste, el grupo nitro introduce un menor requerimiento energético para sublimarse, como se evidencia en los valores observados para el 6-nitro-1,4-benzodioxano.

Respecto al ácido 1,4-benzodioxano-6-ácido carboxílico, aunque no se ha determinado experimentalmente su energía de Gibbs de sublimación, se puede especular sobre su comportamiento térmico comparándolo con compuestos similares de la misma familia. La presencia del grupo carboxilo en la posición 6 permite que forme enlaces de hidrógeno, lo que sugiere que su energía de sublimación sería superior a la del 6-nitro-1,4-benzodioxano, pero inferior a la del ácido 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico, debido a una menor estabilidad de la fase sólida.

En conclusión, la comparación de estos compuestos de la familia 1,4-benzodioxano muestra que la disposición y naturaleza de los grupos funcionales afectan significativamente las interacciones intermoleculares y, en consecuencia, la energía de sublimación. Aunque no se puede asignar un valor preciso a la energía de Gibbs de sublimación del ácido 1,4-benzodioxan-6-ácido carboxílico, es razonable esperar que presente una energía intermedia entre la del ácido 1,4-benzodioxano-5-ácido carboxílico y la del 6-nitro-1,4-benzodioxano.

### ***4.3 Datos de combustión y entalpías de formación de la fase cristalina.***

#### ***4.3.1 Calibración.***

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante la calibración del calorímetro de combustión de bomba estática, utilizando ácido benzoico como estándar de referencia. Se llevaron a cabo un total de siete experimentos para determinar la capacidad calorífica del sistema. A partir de estos ensayos, se calculó el  $\epsilon(\text{calor})$  en cada uno de ellos, obteniéndose valores consistentes que permiten validar la precisión del equipo. Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Tabla 22, presentando tanto los valores individuales de  $\epsilon(\text{calor})$  para cada experimento como el valor promedio correspondiente, el cual será utilizado para futuros análisis de muestras de interés.

El equivalente calorimétrico final obtenido fue  $\varepsilon(\text{calor}) = (10090.8 \pm 0.5) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , valor que fue corroborado mediante experimentos adicionales de combustión con ácido benzoico.

Una vez calibrado el calorímetro, se procedió a realizar los experimentos de combustión de los derivados del benzonitrilo siguiendo la metodología presentada en la sección anterior: “Experimentos de combustión de los compuestos estudiados.”

**Tabla 22.** Los datos de calibración de la combustión para ácido benzoico a  $T = 298.15 \text{ K}$  y  $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ .

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
$m'$ (ácido benzoico)/g	0.99859	0.99539	1.00370	0.98849	0.99691	0.99509	0.99680
$m''$ (algodón)/g	0.00257	0.00225	0.00235	0.00260	0.00257	0.00238	0.00236
$m$ (platino)/g	11.47799	11.47235	11.47561	11.47519	11.47280	11.47378	11.46959
$T_i$ /K	295.4556	295.4916	295.4675	295.499	295.4811	295.4800	295.4954
$T_f$ /K	298.10166	298.13635	298.12556	298.12353	298.12657	298.1157	298.13778
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.03022	0.03731	0.02868	0.03427	0.03338	0.02895	0.03169
$\Delta T_c$ /K	2.61584	2.60744	2.62938	2.59026	2.61209	2.60675	2.61069
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.01711	0.01711	0.01712	0.01710	0.01711	0.01711	0.01711
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.01819	0.01818	0.01820	0.01816	0.01818	0.01818	0.01818
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	26.46036	26.37026	26.59182	26.19365	26.41591	26.36453	26.40944
$\Delta U_\Sigma/\text{kJ}$	0.02006	0.01998	0.02017	0.01982	0.02002	0.01997	0.02001
$(-m\Delta_{\text{cu}}^\circ)$ (algodón)/kJ	0.04357	0.03815	0.03984	0.04408	0.04357	0.04035	0.04001
$(-m\Delta_{\text{cu}}^\circ)$ (cpd)/kJ	26.41679	26.33211	26.55198	26.14957	26.37234	26.32418	26.36943
$\varepsilon(\text{calor})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	10.0999	10.0979	10.0978	10.0969	10.0974	10.0985	10.1004
$\langle \varepsilon(\text{calor}) (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 10.0984 \pm 0.0005$							

Los datos mostrados en la tabla para cada experimento son:  $m'$ (ácido benzoico), masa de ácido benzoico;  $m''$ (algodón), masa del hilo de algodón;  $m$ (platino), masa de platino que incluye el crisol y el alambre de encendido;  $T_i$ , temperatura inicial y  $T_f$ , temperatura final del periodo principal;  $\Delta T_{\text{corr}}$ , corrección al aumento de temperatura;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon^i(\text{cont})$ , equivalente energético del contenido de la bomba en el estado inicial;  $\varepsilon^f(\text{cont})$ , equivalente energético del contenido de la bomba en el estado final;  $\Delta_{\text{ign}}U$ , energía de ignición;  $\Delta_{\text{IBP}}U$ , energía del proceso isotérmico de la bomba, que se calcula como:  $\Delta_{\text{IBP}}U = m' \Delta_{\text{cu}}^\circ(\text{ácido benzoico}) + m'' \Delta_{\text{cu}}^\circ(\text{algodón})$ ;  $\Delta U_\Sigma$ , corrección al estado estándar; y  $\varepsilon(\text{calor})$ , equivalente energético del calorímetro, que se calcula como:  $\varepsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) = \Delta_{\text{IBP}}U - \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) - \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_i + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta_{\text{ign}}U$ , con  $T_h = 298.15 \text{ K}$ . La incertidumbre asociada con el valor promedio corresponde a la incertidumbre estándar.

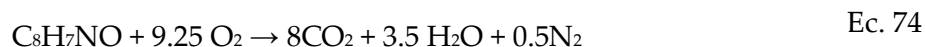
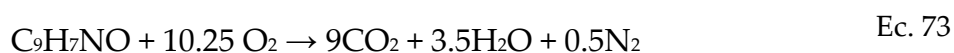
### 4.3.2 Energías de combustión y entalpías de formación de la fase condensada.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para las energías de combustión y las entalpías de formación en fase condensada de la familia de derivados del benzonitrilo. Tras la calibración del calorímetro de combustión con ácido benzoico, se realizaron seis

experimentos para cada uno de los tres derivados del benzonitrilo: Metil *p*-cianobenzoato, *p*-Acetilbenzonitrilo y *p*-Metoxibenzonitrilo.

Con el objetivo de obtener una precisión óptima en los resultados, las masas de las muestras de cada derivado fueron ajustadas cuidadosamente para que el incremento de temperatura ( $\Delta T$ ) observado en cada experimento coincidiera con el valor obtenido en la combustión del ácido benzoico. Esta técnica permitió minimizar las variaciones entre los experimentos y asegurar que los resultados fueran comparables entre sí. Las masas ajustadas de los derivados se mantuvieron en un intervalo ligeramente inferior a 1 g.

Los datos experimentales obtenidos para cada experimento, presentados en la Tabla 23, Tabla 24 y Tabla 25, reflejan las energías de combustión individuales de los tres derivados del benzonitrilo, junto con los valores promedio calculados para cada compuesto.



**Tabla 23.** Resultados de los experimentos de combustión del metil-*p*-cianobenzoato a  $T=298.15 \text{ K}$  y  $p=0.1 \text{ Mpa}$ .

Experimento	1	2	3	4	5	6
$m'$ (compuesto)/g	0.98132	0.98224	0.98281	0.98141	0.98119	0.98358
$m''$ (algodón)/g	0.00224	0.00236	0.00256	0.00216	0.00222	0.00266
$m$ (platino)/g	11.47003	11.47034	11.47327	11.47679	11.47572	11.47056
$T_i/\text{K}$	295.45830	295.51100	295.4884	295.4555	295.4593	295.4307
$T_f/\text{K}$	298.09873	298.14939	298.12387	298.08707	298.09701	298.07189
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.03173	0.02624	0.02077	0.02125	0.02774	0.02378
$\Delta T_c/\text{K}$	2.60870	2.61215	2.61470	2.61032	2.60997	2.61741
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.01734	0.01734	0.01734	0.01734	0.01734	0.01734
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.01785	0.01786	0.01785	0.01785	0.01784	0.01784
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.04790	0.04612	0.04790	0.04790	0.05145	0.05322
$-\Delta U_{\text{IBF}}/\text{kJ}$	26.38470	26.41964	26.44543	26.40109	26.39755	26.47281
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.01935	0.01938	0.01939	0.01935	0.01933	0.01939
$(-m\Delta_{cu}^\circ)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.03798	0.04001	0.04340	0.03662	0.03764	0.04510
$(-m\Delta_{cu}^\circ)(\text{cpd})/\text{kJ}$	26.27947	26.31413	26.33474	26.29722	26.28913	26.35510
$-\Delta_{cu}^\circ(\text{cpd})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	26.77972	26.78992	26.79535	26.79535	26.79311	26.79508

$$\langle -\Delta_{cu}^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 26.7914 \pm 0.0025$$

Los datos mostrados en la tabla para cada experimento son:  $m'$ (comp), masa de metil *p*-cianobenzoato;  $m''$ (algodón), masa del hilo de algodón;  $m$ (platino), masa de platino que incluye el crisol y el alambre para la ignición;  $T_i$ , temperatura inicial y  $T_f$ , temperatura final del período principal;  $\Delta T_{\text{corr}}$ , corrección al incremento de temperatura;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon^i(\text{cont})$ , equivalente energético del contenido de la bomba en el estado inicial;  $\varepsilon^f(\text{cont})$ , equivalente energético del contenido de la bomba en el estado final;  $\Delta_{\text{ign}}U$ , energía de ignición;  $\Delta_{\text{IBF}}U$ , energía del proceso isotérmico de la bomba, que se calcula como:  $\Delta_{\text{IBF}}U = \varepsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta_{\text{ign}}U$ ;  $\Delta U(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición del ácido nítrico;  $\Delta U_{\Sigma}$ , corrección al estado estándar, que incluye la energía de dilución del ácido nítrico; y  $\Delta_{cu}^\circ(\text{cpd})$ , energía másica del compuesto, que se calcula como:  $m\Delta_{cu}^\circ(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{IBF}}U + \Delta_{\Sigma}U - m''\Delta_{cu}^\circ(\text{algodón}) + \Delta U(\text{HNO}_3)$ .

Para el análisis de estos resultados, se usaron las reacciones de combustión idealizadas, descritas en las ecuaciones 69, 70 y 71. En particular, la ecuación 69 corresponde al metil-*p*-cianobenzoato, la ecuación 70 al *p*-acetilbenzoniitrilo, y la ecuación 71 al *p*-metoxibenzonitrilo.

**Tabla 24.** Resultados de los experimentos de combustión *p*-acetilbenzoniitrilo a  $T=298.15$  K y  $p^{\circ}=0.1$  Mpa.

Experimento	1	2	3	4	5	6
$m'$ (compuesto)/g	0.84647	0.84634	0.84665	0.84566	0.84711	0.84685
$m''$ (cotton)/g	0.00245	0.00226	0.00223	0.00227	0.00228	0.00222
$m$ (platino)/g	11.47032	11.46991	11.47725	11.47405	11.47629	11.47408
$T_i$ /K	295.4650	295.4766	295.4865	295.4929	295.4679	295.4735
$T_f$ /K	298.09877	298.11543	298.13173	298.13788	298.10611	298.11764
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.02465	0.02917	0.03458	0.03839	0.02616	0.03408
$\Delta T_c$ /K	2.60912	2.60966	2.61065	2.60659	2.61205	2.61006
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.01695	0.01695	0.01695	0.01695	0.01695	0.01695
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.01770	0.01770	0.01771	0.01770	0.01770	0.01770
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.04790	0.04625	0.04625	0.04625	0.04765	0.04835
$-\Delta U_{\text{IBV}}/\text{kJ}$	26.38793	26.39340	26.40342	26.36235	26.41757	26.39745
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.01732	0.01732	0.01733	0.01730	0.01733	0.01732
$(-m\Delta_{ct}u^{\circ})(\text{cotton})/\text{kJ}$	0.04154	0.03832	0.03781	0.03849	0.03866	0.03764
$(-m\Delta_{ct}u^{\circ})(\text{cpd})/\text{kJ}$	26.28117	26.29151	26.30203	26.26031	26.31393	26.29414
$-\Delta_{ct}u^{\circ}(\text{cpd})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	31.04796	31.06495	31.06600	31.05304	31.06318	31.04935
$\langle -\Delta_{ct}u^{\circ} (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 31.0574 \pm 0.0034$						

La simbología es la misma que la presentada en la Tabla 23.

**Tabla 25.** Resultados de los experimentos de combustión *p*-metoxibenzonitrilo a  $T=298.15$  K y  $p^{\circ}=0.1$  Mpa.

Experimento	1	2	3	4	5	6
$m'$ (compuesto)/g	0.85159	0.85033	0.85063	0.85138	0.85050	0.84760
$m''$ (algodón)/g	0.00237	0.00227	0.00232	0.00242	0.00234	0.00203
$m$ (platino)/g	11.47000	11.47491	11.47455	11.46922	11.47468	11.46922
$T_i$ /K	295.5076	295.4309	295.5595	295.4210	295.4489	295.5062
$T_f$ /K	298.16279	298.06919	298.20591	298.06498	298.09154	298.15264
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.03780	0.02479	0.03161	0.02559	0.02684	0.04172
$\Delta T_c$ /K	2.61739	2.61350	2.61480	2.61839	2.61580	2.60472
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.01730	0.01729	0.01729	0.01730	0.01729	0.01729
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.01782	0.01782	0.01782	0.01781	0.01781	0.01781
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418	0.00418
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.05045	0.05057	0.05165	0.05488	0.05488	0.05165
$-\Delta U_{\text{IBV}}/\text{kJ}$	26.47252	26.43313	26.44635	26.48260	26.45641	26.34433
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.01665	0.01662	0.01662	0.01663	0.01661	0.01655
$(-m\Delta_{ct}u^{\circ})(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.04018	0.03849	0.03933	0.04103	0.03967	0.03442
$(-m\Delta_{ct}u^{\circ})(\text{cpd})/\text{kJ}$	26.36524	26.32745	26.33875	26.37006	26.34525	26.24171
$-\Delta_{ct}u^{\circ}(\text{cpd})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	30.96002	30.96145	30.96382	30.97331	30.97619	30.96002
$\langle -\Delta_{ct}u^{\circ} (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 30.9658 \pm 0.0029$						

La simbología es la misma que la presentada en la Tabla 23.

En la Tabla 26 se muestran los resultados de los valores individuales de los tres derivados del benzonitrilo.

**Tabla 26.** Valores individuales de la energía de combustión para derivados del benzonitrilo a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto) / $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$		
Metil <i>p</i> -cianobezoato (cr)	<i>p</i> -Acetilbenzonitrilo (cr)	<i>p</i> -Metoxibenzonitrilo (cr)
26.77972	31.04796	30.96002
26.78992	31.06495	30.96145
26.79535	31.06600	30.96382
26.79535	31.05304	30.97331
26.79311	31.06318	30.97619
26.79508	31.04935	30.96002
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle$		
$26.7914 \pm 0.0025$	$31.0574 \pm 0.0034$	$30.9658 \pm 0.0029$

<sup>a</sup> La incertidumbre asociada con el valor promedio corresponde a la incertidumbre estándar  $u$ .

A partir de las energías de combustión específicas,  $\Delta_c u^\circ$ , se calcularon las energías de combustión molares estándar,  $\Delta_c U^\circ$ . Posteriormente, se determinaron las entalpías molares de combustión mediante la relación termodinámica correspondiente (Ec. 75):

$$\Delta_c H^\circ(\text{cr}) = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT. \quad \text{Ec. 75}$$

En esta ecuación,  $T$  representa la temperatura de referencia, 298.15 K;  $R$  es la constante molar de los gases, y  $\Delta n$  corresponde a la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de las especies gaseosas en las reacciones de combustión, la cual se calculó utilizando la Ec. 76:

$$\Delta n = \sum_{i=1}^n \nu_p(\text{productos en fase gaseosa}) - \sum_{i=1}^n \nu_p(\text{reactivos en fase gaseosa}). \quad \text{Ec. 76}$$

Finalmente, la entalpía de formación molar en fase cristalina,  $\langle \Delta_f H_m(\text{cr}) \rangle$ , se obtuvo aplicando la ley de Hess y utilizando los valores estándar de las entalpías de formación de los productos de combustión. Las entalpías de formación estándar para el  $\text{CO}_2$  (g) y el  $\text{H}_2\text{O}$  (l) se tomaron como  $(-393.51 \pm 0.13)$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $(-285.83 \pm 0.042)$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , respectivamente [120].

En la tabla 27 se presentan la energía de combustión estándar ( $\Delta_c U^\circ$ ), la entalpía de combustión estándar ( $\Delta_c H^\circ$ ) y la entalpía de formación estándar ( $\Delta_f H^\circ$ ) en fase cristalina para cada uno de los derivados del benzonitrilo estudiados. La incertidumbre asociada a los valores corresponde a la incertidumbre expandida, que considera tanto la incertidumbre de calibración como la incertidumbre en la energía de combustión del ácido benzoico y de los

compuestos estudiados. Esta incertidumbre expandida fue calculada utilizando un factor de cobertura  $k=2.0$ , lo cual proporciona un nivel de confianza del 95%.

**Tabla 27.** Energías de combustión y entalpías estándar de combustión y de formación de los derivados del benzonitrilo a  $p^\circ=10^5$  Pa y  $T=298.15$  K.

Compuesto	$-\Delta_c U^\circ(\text{cr})^a$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_c H^\circ(\text{cr})^b$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f H^\circ(\text{cr})^b$ kJ · mol <sup>-1</sup>
Metil <i>p</i> -cianobezoato	4317.70 ± 0.67	4318.32 ± 0.67	223.67 ± 1.4
<i>p</i> -Acetilbenzonitrilo	4508.32 ± 0.75	4510.18 ± 0.75	31.81 ± 1.4
<i>p</i> -Metoxibenzonitrilo	4123.09 ± 0.64	4124.96 ± 0.64	23.53 ± 1.2

<sup>a</sup> La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida, que incluye las incertidumbres provenientes de la calibración, la energía de combustión del ácido benzoico y los compuestos estudiados. Esto se realizó con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura de  $k=2.0$

<sup>b</sup> Incertidumbre combinada.

#### 4.3.3 Entalpía de formación gaseosa.

La entalpía de formación en fase gaseosa se calculó a partir de la entalpía de formación en fase cristalina (Tabla 27) y la entalpía de sublimación (Tabla 20), ambas a  $T=298.15$  K. La incertidumbre de este cálculo se determinó utilizando el método de la raíz de la suma de los cuadrados, como se muestra en la Tabla 28.

**Tabla 28.** Resumen final de los datos de los derivados del benzonitrilo; entalpía de formación en fase cristalina, entalpía de sublimación y entalpía de formación en fase gaseosa a  $T=298.15$  K.

Compuesto	$\Delta_f H^\circ(\text{cr})^a$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^g H^\circ^b$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H^\circ(\text{g})^c$ kJ · mol <sup>-1</sup>
Metil <i>p</i> -cianobezoato	223.67 ± 2.7	91.0 ± 3.3	-132.7 ± 4.3
<i>p</i> -Acetilbenzonitrilo	31.81 ± 2.7	88.7 ± 3.1	56.9 ± 4.1
<i>p</i> -Metoxibenzonitrilo	23.53 ± 2.4	94.9 ± 2.6	71.4 ± 3.5

<sup>a</sup> La incertidumbre asociada con cada valor promedio corresponde a la incertidumbre expandida, Tipo A, que incluye las incertidumbres de la calibración, la energía de combustión del ácido benzoico y los compuestos estudiados. Este cálculo emplea un factor de cobertura de  $k=1.96$  y un nivel de confianza de 0.95.

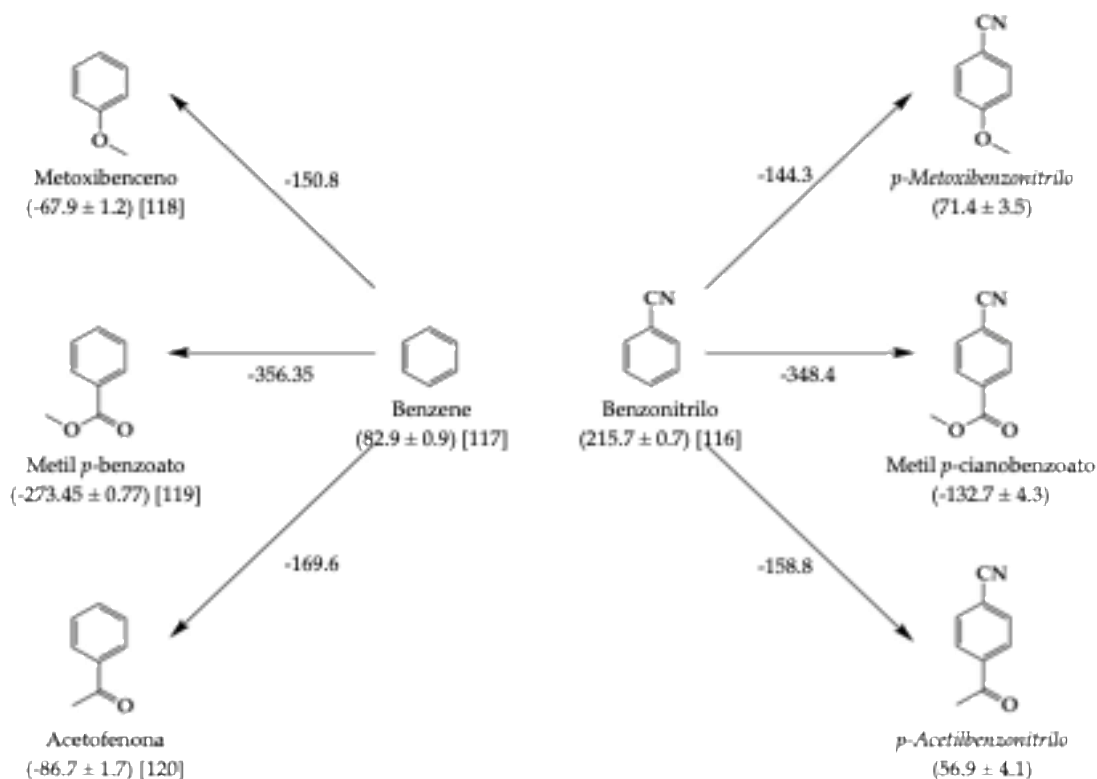
<sup>b</sup> La incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida  $U$ , con un factor de cobertura de  $k=2.26$  y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución *t-Student*.

<sup>c</sup> La incertidumbre se calculó utilizando el método de la raíz de la suma de los cuadrados.

Los datos de entalpía de formación gaseosa indica una tendencia relacionada con los efectos electrónicos de los grupos funcionales en cada compuesto. El metil *p*-cianobezoato, que

contiene un grupo éster y un grupo ciano, muestra una energía de combustión menor debido a que estos grupos electrón-atrayentes reducen la densidad electrónica del anillo aromático, lo cual disminuye la energía liberada en la combustión. Por otro lado, el *p*-acetilbenzonitrilo presenta la mayor energía de combustión, ya que la combinación del grupo acetilo y el grupo ciano genera interacciones de resonancia que estabilizan el sistema, permitiendo una liberación de energía más alta. El *p*-metoxibenzonitrilo tiene una energía de combustión específica cercana a la del *p*-acetilbenzonitrilo debido al efecto donador del grupo metoxi, que aumenta la densidad electrónica del anillo, mientras que el grupo ciano balancea este efecto, logrando un equilibrio entre estabilidad y liberación de energía. Estos resultados confirman que las diferencias en la energía de combustión específica están influenciadas principalmente por los efectos inductivos y de resonancia de los sustituyentes, proporcionando así una comprensión clara de su comportamiento termoquímico.

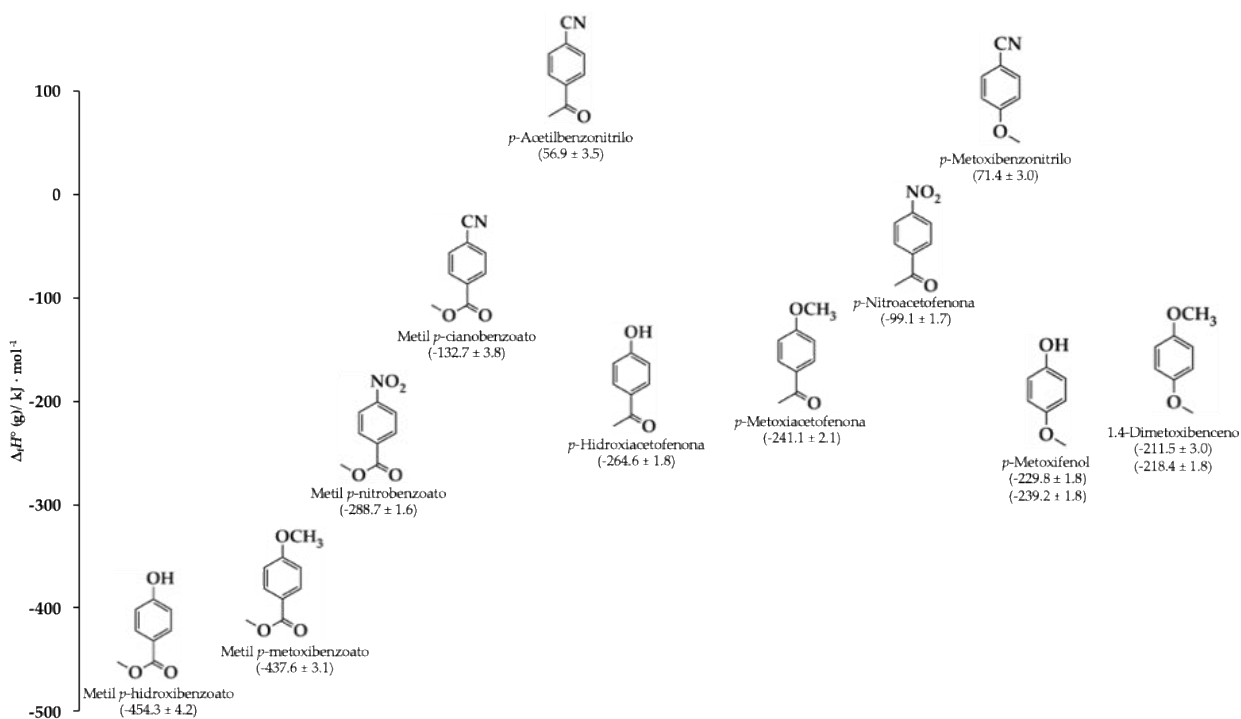
Finalmente, utilizando los valores de las entalpías de formación en fase gaseosa, analizamos primero la contribución de los grupos ( $-\text{COO}-\text{CH}_3$ ), ( $-\text{COCH}_3$ ) y ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ) en el benzonitrilo, que sirve como la estructura base de la familia, basándonos en los datos de entalpía de formación reportados en la literatura. Además, esta contribución se comparó con la de los mismos grupos en el benceno, que carece del grupo ciano (CN). El análisis mencionado está respaldado por el esquema representado en la Figura 42.



**Figura 42.** Diagrama que muestra las entalpías de formación en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de Benceno, Metoxibenceno, *p*-Metilbenzoato, Acetofenona, Benzonitrilo, *p*-Metoxibenzonitrilo, Metil *p*-cianobenzoato y *p*-Acetilbenzonitrilo

De acuerdo con lo reportado por Zaitseva & Verevkin [121], la entalpía de formación del benzonitrilo en fase gaseosa es de  $(215.7 \pm 0.7)$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Tomando en cuenta este valor junto con los valores obtenidos en este estudio para el *p*-metoxibenzonitrilo  $(71.4 \pm 3.5)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, el metil *p*-cianobenzoato  $(-132.7 \pm 4.3)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, y el *p*-acetilbenzonitrilo  $(56.9 \pm 4.1)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, se calcula que la contribución del grupo (-O-CH<sub>3</sub>) es de  $(-144.3)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, la del grupo (-COO-CH<sub>3</sub>) es  $(-348.4)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, y la del grupo (-COCH<sub>3</sub>) es de  $(-158.8)$  kJ·mol<sup>-1</sup>.

Siguiendo esta línea, se analizó la contribución de los mismos grupos en el benceno. De acuerdo con Roux *et al.* [122], el benceno tiene una entalpía de formación en fase gaseosa de  $(82.9 \pm 0.9)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, el metoxibenceno  $(-67.9 \pm 1.2)$  kJ·mol<sup>-1</sup> [123], el metil *p*-benzoato  $(-273.45 \pm 0.77)$  kJ·mol<sup>-1</sup> [124], y la acetofenona  $(-86.7 \pm 1.7)$  kJ·mol<sup>-1</sup> [125]. Como se observa, la tendencia de añadir diferentes grupos se mantiene consistente. En estos casos, las contribuciones son las siguientes:  $(-150.8)$  kJ·mol<sup>-1</sup> para el grupo (-O-CH<sub>3</sub>),  $(-348.4)$  kJ·mol<sup>-1</sup> para el grupo (-COO-CH<sub>3</sub>), y  $(-158.8)$  kJ·mol<sup>-1</sup> para el grupo (-COCH<sub>3</sub>). En ambos casos, el grupo (-COO-CH<sub>3</sub>) contribuye más a la estabilidad energética, tanto en el benceno como en el benzonitrilo, con un promedio de  $(-352.4)$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Por otro lado, el grupo (-O-CH<sub>3</sub>) muestra la menor contribución, con un promedio de  $(-147.6)$  kJ·mol<sup>-1</sup>.



**Figura 43.** Gráfica de las entalpías de formación en fase gaseosa en kJ·mol<sup>-1</sup> para Metil *p*-hidroxibenzoato, Metil *p*-metoxibenzoato, Metil *p*-nitrobenzoato, Metil *p*-cianobenzoato, *p*-Acetilbenzonitrilo, *p*-Hidroxacetofenona, *p*-Metoxiacetofenona, *p*-Nitroacetofenona, *p*-Metoxibenzonitrilo, *p*-Metoxifenol y 1,4-Dimetoxibenceno.

Además de esto, se calculó el cambio energético en la posición "para" del grupo ciano (CN) en el metil *p*-cianobenzoato, el *p*-metoxibenzonitrilo y el *p*-acetilbenzonitrilo al introducir

sustituyentes como el metoxi (-O-CH<sub>3</sub>), hidroxilo (-OH) y nitro (NO<sub>2</sub>), utilizando datos experimentales obtenidos previamente por otros investigadores. Por ejemplo, sustituir el grupo ciano (CN) por un grupo nitro (NO<sub>2</sub>) en el metil *p*-cianobenzoato corresponde a (-156.0) kJ·mol<sup>-1</sup>, mientras que la sustitución por un grupo metoxi (-O-CH<sub>3</sub>) equivale a (-304.9) kJ·mol<sup>-1</sup>, y por un grupo hidroxilo (-OH) a (-321.6) kJ·mol<sup>-1</sup>. Los datos para el metil *p*-nitrobenzocitrilo y el metil *p*-hidroxibenzoato han sido reportados por Ledo *et al.* [126] [127], y los datos para el metil *p*-metoxibenzoato por Flores *et al.* [70]. De acuerdo con los datos presentados, la tendencia de estabilidad sigue un orden descendente, comenzando con el grupo hidroxilo, seguido por el grupo metoxi, luego el grupo nitro y, finalmente, el grupo ciano, que exhibe la mayor entalpía de formación. Como se observa en la Figura 38, esta tendencia de sustitución se mantiene tanto para el *p*-acetilbenzocitrilo como para el *p*-metoxibenzocitrilo. En todos los casos, el grupo hidroxilo muestra la mayor estabilidad, mientras que el grupo ciano presenta la menor.

## 5. Conclusiones.

- La metodología desarrollada para la estimación de presiones de vapor ha mostrado resultados prometedores, permitiendo una correlación efectiva entre las propiedades moleculares y las presiones de vapor de los compuestos estudiados. El enfoque aplicado ha logrado identificar con precisión las relaciones entre las fuerzas intermoleculares y la tendencia de los compuestos a sublimar, apoyándose en la información derivada de las entalpías de sublimación y los grupos funcionales presentes.
- A pesar de los avances, la metodología aún está en desarrollo. El cálculo de la constante de calibración ( $k$ ) representa un área clave que requiere perfeccionamiento para mejorar la precisión en la predicción de las presiones de vapor. Los resultados obtenidos hasta ahora proporcionan una base sólida para seguir optimizando este método, con el objetivo de obtener un modelo robusto y aplicable a una mayor variedad de compuestos en futuros estudios.
- El análisis de los derivados del benzonitrilo y del 1,4-benzodioxano muestra que las diferencias en sus temperaturas y entalpías de fusión están determinadas por la naturaleza y disposición de los grupos funcionales. El ácido 1,4-benzodioxan-5-carboxílico destaca por su alta entalpía de fusión, debido a los enlaces de hidrógeno, mientras que el 6-nitro-1,4-benzodioxano, con interacciones dipolares más débiles, muestra propiedades intermedias. Estas diferencias resaltan el impacto de los grupos funcionales en la estabilidad térmica de los compuestos.
- En los derivados del benzonitrilo, el *p*-metoxibenzonitrilo presenta una mayor entalpía de fusión debido a las interacciones dipolo-dipolo que estabilizan su red cristalina. Por otro lado, el *p*-acetilbenzonitrilo, con un grupo acetyl más voluminoso, genera un empaquetamiento cristalino menos eficiente, lo que resulta en una menor entalpía de fusión. El metil *p*-cianobenzoato, aunque polar, muestra interacciones menos intensas, explicando su comportamiento intermedio.
- En los derivados del 1,4-benzodioxano, el grupo carboxilo (-COOH) genera interacciones intermoleculares más fuertes, como los enlaces de hidrógeno, lo que resulta en entalpías de sublimación más altas y presiones de vapor más bajas, indicando mayor estabilidad de la fase condensada. En contraste, el

grupo nitro ( $-\text{NO}_2$ ), al formar interacciones más débiles, facilita la sublimación y se asocia con mayores presiones de vapor.

- Por otro lado, en los derivados del benzonitrilo, el *p*-metoxibenzonitrilo, con fuerzas intermoleculares más débiles, exhibe mayores presiones de vapor y menores entalpías de sublimación, mientras que los compuestos con grupos más polares, como el acetilo ( $-\text{COCH}_3$ ) y el éster ( $-\text{COOCH}_3$ ), presentan una mayor estabilidad térmica. Esto sugiere que la naturaleza polar y la capacidad de formar enlaces intermoleculares fuertes juegan un papel clave en la modulación de las propiedades térmicas de ambos grupos de compuestos.
- Las entalpías de formación de los derivados del benzonitrilo muestran que, la sustitución del grupo ciano (CN) en posición para con diferentes grupos funcionales como el nitro ( $-\text{NO}_2$ ), metoxi ( $-\text{OCH}_3$ ) y el hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) también influye notablemente en la entalpía de formación. Los resultados muestran que el grupo hidroxilo proporciona la mayor estabilidad, mientras que el grupo ciano exhibe la mayor entalpía de formación, sugiriendo que este último introduce una mayor inestabilidad en el sistema. Estas tendencias subrayan cómo la naturaleza y posición de los grupos funcionales afectan la energía de formación, reflejando su impacto en la estabilidad estructural y energética de los derivados del benzonitrilo.

## 6. Anexos.

### 6.1 Anexo 1: Incertidumbre de las mediciones por D.S.C

#### Paso 1: Calcular el valor medio ( $\bar{x}$ ).

Suma los valores obtenidos de todos experimentos y divide entre el número total de ellos.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

#### Paso 2: Calcular la desviación estándar ( $s$ ).

La desviación estándar proporciona una medida de la dispersión de los datos experimentales.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Donde:

- $x_i$  es el valor de cada experimento.
- $\bar{x}$  es valor promedio.
- $n$  es el número de experimentos.

#### Paso 3: Calcular la incertidumbre estándar de la media ( $u_{\bar{x}}$ ).

La incertidumbre estándar de la media se calcula dividiendo la desviación estándar por la raíz cuadrada del número de experimentos.

$$u_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

#### Paso 4: Calcular la incertidumbre combinada ( $u_c$ ).

Si hay otras fuentes de incertidumbre (por ejemplo, la calibración del equipo, fluctuaciones de temperatura, etc.), estas deben combinarse con la incertidumbre estándar de la media. La incertidumbre combinada se calcula utilizando la suma de las incertidumbres cuadradas individuales.

$$u_c = \sqrt{u_{\bar{x}}^2 + u_{\text{cal}}^2 + u_{\text{temp}}^2 \dots}$$

Donde  $u_{\text{cal}}^2$  y  $u_{\text{temp}}^2$  son las incertidumbres de otras fuentes, calibración y temperatura respectivamente.

**Paso 5: Calcular la incertidumbre expandida ( $U$ ).**

La incertidumbre expandida proporciona un intervalo de confianza para la media. Se calcula multiplicando la incertidumbre combinada por un factor de cobertura  $k$ , que depende del nivel de confianza deseado.

$$U = k \cdot u_c$$

**6.2 Anexo 2: Cálculo de la incertidumbre en la ecuación de una línea recta.**

El cálculo de la incertidumbre en la ecuación de una línea recta, comúnmente obtenida a través de una regresión lineal, implica determinar la incertidumbre en los parámetros de la línea recta, es decir, la pendiente ( $m$ ) y la intersección ( $b$ ).

**Regresión Lineal y Ecuación de la Línea Recta**

Dada una serie de puntos  $(x_i, y_i)$  la ecuación de una línea recta es  $y=mx+b$ , donde:

- $m$  es la pendiente.
- $b$  es la intersección con el eje  $y$ .

**Paso 1: Realizar la regresión lineal.**

Calcular los coeficientes  $m$  y  $b$  usando el método de mínimos cuadrados:

$$m = \frac{N \sum(x_i y_i) - \sum x_i \cdot \sum y_i}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum y_i - m \sum x_i}{N}$$

Donde  $N$  es el número de puntos.

**Paso 2: Calcular las incertidumbres de  $m$  y  $b$ .**

- Incertidumbre en la pendiente ( $\sigma_m$ ):

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{N \cdot \sigma_y^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}}$$

Donde  $\sigma_y$  es la incertidumbre en los valores  $y$ , que puede estimarse como la desviación estándar de los residuos:

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{N-2} \cdot \sum (y_i - (mx_i + b))^2}$$

- Incertidumbre en la intersección ( $\sigma_b$ ):

$$\sigma_b = \sigma_m \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N}}$$

### Paso 3: Interpretar las incertidumbres.

La incertidumbre en la pendiente ( $\sigma_m$ ) y en la intersección ( $\sigma_b$ ) proporciona una medida de cuán confiables son los parámetros ajustados  $m$  y  $b$ . Un intervalo de confianza para  $m$  y  $b$  se puede obtener utilizando estas incertidumbres.

### 6.3 Anexo 3: Ecuación de Gibbs-Helmholtz.

#### 1. Definición de la energía de Gibbs:

La energía de Gibbs ( $G$ ) podemos definirla como:

$$G = H - TS$$

Donde  $H$  es la entalpía,  $T$  es la temperatura y  $S$  es la entropía.

#### 2. Diferencial de la energía de Gibbs

La diferencial total de  $G$  es:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

de la primera ley de la termodinámica, sabemos que:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

y la segunda ley de la termodinámica dice:

$$dU = TdS - pdV$$

Combiando ambas expresiones:

$$dH = TdS + Vdp$$

Sustituyendo esta última relación en la diferencial total de  $G$ :

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

### 3. Ecuación de Gibbs-Helmholtz.

Para un proceso a presión constante ( $dp = 0$ ), la ecuación se simplifica a:

$$dG = -SdT$$

Dividiendo ambos lados de la ecuación por  $T$ :

$$\frac{dG}{T} = -S \frac{dT}{T}$$

Integrando ambos lados desde una temperatura  $T_1$  a una temperatura  $T_2$ :

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{dG}{T} = -S \int_{T_2}^{T_1} \frac{dT}{T}$$

Asumiendo que la entropía es constante (para simplificar la integración):

$$\left[ \frac{G}{T} \right]_{T_1}^{T_2} = -S \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

Si  $T_1$  es una temperatura de referencia, como  $T_1 = T_{\text{fus}}^*$  (punto de fusión), y  $T_2 = T^0$  (la temperatura a la que se mide el potencial químico), podemos escribir:

$$\frac{G(T^0)}{T^0} - \frac{G(T_{\text{fus}}^*)}{T_{\text{fus}}^*} = -S \ln \left( \frac{T^0}{T_{\text{fus}}^*} \right)$$

### 4. Aplicación a los potenciales químicos.

Para el potencial químico ( $\mu$ ), que es la energía libre de Gibbs por mol, se aplica la misma relación:

$$\left( \frac{\partial(\mu/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{H_m}{T^2}$$

Donde  $\mu$  es el potencial químico,  $T$  es la temperatura y  $H_m$  es la entalpía molar.

Esta ecuación se obtiene al considerar que  $\mu$  es una función de estado, similar a  $G$ , y la relación de Gibbs-Helmholtz se puede aplicar directamente a  $\mu$ .

#### 6.4 Anexo 3: Definición de rapidez de calentamiento.

La rapidez de calentamiento  $\beta$  se define como el cambio en la temperatura por unidad de tiempo durante el proceso de calentamiento. Matemáticamente:

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

Donde  $\beta$  es la rapidez de calentamiento,  $dT$  es el cambio infinitesimal de temperatura y  $dt$  es el cambio infinitesimal en el tiempo.

#### Integración para el intervalo de tiempo.

Para obtener la relación entre el cambio total en la temperatura ( $\Delta T$ ) y el intervalo de tiempo, integramos la ecuación de la rapidez de calentamiento:

$$\int_{T_0}^{T_1} dT = \int_{t_1}^{t_0} \beta dt$$

Integrando el lado izquierdo con respecto a T y el lado derecho con respecto a t:

$$T_1 - T_0 = \beta \cdot (t_1 - t_0)$$

Reescribimos:

$$t_1 - t_0 = \frac{\Delta T}{\beta}$$

#### 6.5 Anexo 4: Diferencial de tiempo en términos de temperatura

Para sustituir  $dt$  en la integral, derivamos la relación  $T(t) = T_0 + \beta \cdot t$ :

$$\frac{dT}{dt} = \beta$$

$$dt = \frac{dT}{\beta}$$

Ahora, sustituimos  $dt$  en la integral original:  $Q = \int_{t_0}^{t_1} \Phi(t) dt$ . Reemplazamos  $dt$  con  $\frac{dT}{\beta}$  y cambiamos los límites de integración de tiempo a temperatura. Los límites de tiempo  $t_0$  y  $t_1$  corresponden a las temperaturas  $T_0$  y  $T_1$ :

$$Q = \int_{T_0}^{T_1} \Phi(T) \cdot \frac{dT}{\beta}$$

Donde  $\Phi(T)$  es el flujo de calor como función de la temperatura  $T$ .

### 6.6 Anexo 5: Función de distribución de velocidades.

#### 1. Suposiciones básicas:

- Las moléculas de gas son partículas puntuales y no interactúan entre sí, excepto durante colisiones elásticas.
- El gas está en equilibrio térmico a una temperatura  $T$ .
- El movimiento de las moléculas es aleatorio y sigue las leyes de la mecánica clásica.

#### 2. Energía cinética.

La energía cinética de una molécula de gas en tres dimensiones está dada por:

$$E = \frac{1}{2} mv^2$$

Donde  $m$  es la masa de la molécula y  $v$  es la magnitud de su velocidad.

#### 3. Distribución de energías.

En equilibrio térmico, la probabilidad de que una molécula tenga una energía cinética  $E$  está dada por la distribución de Boltzmann:

$$P(E) \propto e^{-E/k_B T}$$

Donde  $k_B T$  es la constante de Boltzmann

#### 4. Relación entre energía y velocidad.

Dado que  $E = \frac{1}{2} mv^2$ , podemos reescribir la distribución en términos de la velocidad:

$$P(v) \propto e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T}$$

#### 5. Factor de normalización.

Para obtener la distribución de velocidades completa, debemos incluir un factor de normalización y considerar la densidad de estados en el espacio de velocidades. En tres dimensiones, la densidad de estados es proporcional a  $v^2$ . La densidad de estados se refiere al número de estados disponibles en un intervalo infinitesimal de velocidad. En el caso tridimensional, esta densidad es proporcional al volumen del cascarón esférico en el espacio de velocidades. Por lo tanto, la densidad de estados  $g(v)$  es proporcional a  $v^2$ .

$$f(v) \propto v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T}$$

### 6. Normalización de la distribución de Maxwell-Boltzmann.

La ecuación anterior es una forma preliminar de la distribución de velocidades. Para convertir esta proporción en una igualdad introducimos un factor de normalización  $A$ :

$$f(v) = Av^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T}$$

El factor de normalización  $A$  se determina imponiendo la condición de que la integral de  $f(v)$  sobre todo el espacio de velocidades debe ser igual a 1:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$

Sustituyendo  $f(v)$ :

$$\int_0^{\infty} Av^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T} dv = 1$$

#### Resolviendo la integral.

Para resolver esta integral, es útil hacer un cambio de variable. Definimos:

$$u = \frac{mv^2}{2k_B T}$$

De esta forma:

$$du = \frac{m}{k_B T} v dv$$

$$dv = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \frac{du}{\sqrt{u}}$$

Sustituyendo en la integral:

$$\int_0^{\infty} Av^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T} dv = A \int_0^{\infty} v^2 e^{-u} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \frac{du}{\sqrt{u}}$$

Notemos que  $v^2 = \frac{2k_B T}{m} u$ .

$$\int_0^{\infty} A \left( \frac{2k_B T}{m} \right) u e^{-u} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \frac{du}{\sqrt{u}}$$

Simplificando:

$$A \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^{1/2} e^{-u} du$$

### Integral Gamma:

La integral:  $\int_0^{\infty} u^{1/2} e^{-u} du$  es una forma de la función Gamma  $\Gamma(3/2)$ . Sabemos que:

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

Sustituyendo en la integral:

$$A \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} = 1$$

Resolviendo para A:

$$A = \frac{1}{\left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{3/2} \frac{1}{2} \sqrt{\pi}} = \frac{2}{\left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{3/2} \sqrt{\pi}} = \frac{2}{2^{3/2} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{3/2} \sqrt{\pi}}$$

$$A = \frac{2}{2\sqrt{2} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{3/2} \sqrt{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{3/2} \sqrt{\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{3/2}}$$

Así el factor de normalización es:

$$A = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}$$

### Importante

La distribución de velocidades en tres dimensiones no solo depende de la magnitud de la velocidad, sino también de su dirección. La distribución de probabilidades en el espacio de velocidades es isotrópica, lo que significa que es uniforme en todas las direcciones. Por lo tanto, al integrar sobre todas las direcciones posibles en tres dimensiones, tenemos que considerar la densidad de estados esférica.

El factor  $4\pi$  se introduce cuando consideramos la distribución de velocidades en el espacio tridimensional y la convertimos en una función de la magnitud de la velocidad  $v$ . En tres

dimensiones, el número de estados accesibles en una capa esférica de radio  $v$  y grosor  $dv$  es proporcional a  $4\pi v^2 dv$ .

Así, la distribución de Maxwell-Boltzmann normalizada es:

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

Esta función asegura que la integral sobre todas las velocidades sea igual a 1, cumpliendo con la condición de normalización para una función de distribución de probabilidad. Además, esta expresión describe la probabilidad de encontrar una molécula con una velocidad  $v$  en un gas ideal en equilibrio térmico a una temperatura  $T$ .

### 6.7 Anexo 6: Derivación de la velocidad media.

La velocidad media de las moléculas de gas se puede encontrar utilizando la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, que describe la distribución de las velocidades de las moléculas en un gas ideal a una temperatura dada.

#### Suposiciones básicas:

1. Las moléculas de gas son partículas puntuales sin volumen propio.
2. Las colisiones entre las moléculas y con las paredes del recipiente son elásticas.
3. No hay fuerzas intermoleculares (excepto durante las colisiones).
4. El movimiento de las moléculas es aleatorio y sigue las leyes de Newton.
5. El gas es ideal, lo que significa que sigue la ecuación de estado del gas ideal:  $pV = nRT$ .

#### Derivación.

La distribución de Maxwell-Boltzmann para la velocidad de las moléculas de gas está dada por:

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

La velocidad media ( $\bar{v}$ ) se obtiene integrando la velocidad multiplicada por la función de distribución de velocidades sobre todas las velocidades posibles:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

Sustituyendo la función de distribución de velocidades:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \cdot 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

Simplificando:

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

Aplicando un cambio de variable, haciendo  $u = \frac{mv^2}{2k_B T}$ ,  $du = \frac{mv}{k_B T} dv$  y  $dv = \frac{k_B T}{mv} du$ , podemos sustituir en la integral:

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \left( \frac{m u}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-u} \cdot \frac{k_B T}{m} \cdot \frac{du}{\sqrt{\frac{2k_B T u}{m}}}$$

Simplificando la integral:

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2 \int_0^{\infty} u^{(\frac{3}{2} - \frac{1}{2})} e^{-u} \cdot du$$

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2 \int_0^{\infty} u \cdot e^{-u} \cdot du$$

Ahora la integral tiene un resultado conocido:  $\int_0^{\infty} u \cdot e^{-u} du = 1$ , por lo tanto:

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2$$

Simplificando:

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{4k_B^2 T^2}{m^2} \right) = 4\pi \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \left( \frac{k_B T}{m} \right)^{3/2} \left( \frac{4k_B^2 T^2}{m^2} \right) = 4\pi \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \left( \frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \cdot 4k_B T$$

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot 4k_B T \left( \frac{k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

$$\left( \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{4} \right), (4 \cdot 4 = 16) \therefore 16^{3/4} = 8$$

Finalmente obtenemos la velocidad media de las moléculas de un gas, según la teoría cinética de los gases:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m}}$$

Esta expresión muestra que la velocidad media de las moléculas de un gas es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta  $T$  e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa de las moléculas  $m$ .

### 6.8 Anexo 7: Cálculo de la entropía estándar.

Para obtener una expresión matemática que permita calcular la entropía en condiciones estándar, es necesario combinar las expresiones de la **Primera y Segunda Ley de la Termodinámica**. A partir de esta combinación, se puede aplicar la **Transformada de Legendre**, que transforma una función de varias variables sustituyendo una de ellas por su **variable conjugada**. Esto genera una nueva función que describe el sistema desde una perspectiva diferente, sin perder la información de la función original. Este enfoque es particularmente útil cuando se quiere cambiar la dependencia en una variable, como el volumen o la entropía, por su conjugada, como la presión o la temperatura, respectivamente.

**Primer Paso:** La combinación de la Primera Ley de la Termodinámica considera tanto el trabajo de expansión-compresión de un gas como los cambios de energía asociados a la transferencia de calor. En este contexto, el trabajo de expansión o compresión de un gas se expresa  $w = -pdV$ , donde  $p$  es la presión y  $dV$  es el cambio en volumen.

Por otro lado, el cálculo de la entropía para un cambio de fase se basa en la Segunda Ley de la Termodinámica, que establece que el cambio en la entropía  $dS$  está relacionado con la transferencia de calor reversible y la temperatura  $T$  del sistema a través de la relación:  $dS = dq_{\text{rev}}/dT$

$$dU = TdS - pdV$$

En el caso de la energía  $U(S, V)$  las variables naturales son la entropía  $S$  y el volumen  $V$ . Sin embargo, para describir sistemas a **presión constante**, a menudo es más útil trabajar con la presión en lugar del volumen. Aquí es donde entra la transformada de Legendre.

La **entalpía** es la función termodinámica que se obtiene al realizar una transformada de Legendre sobre la energía  $U$ , sustituyendo el volumen  $V$  por su variable conjugada, la presión  $p$ .

**Segundo Paso:** Aplicación de la Transformada de Legendre para obtener la Entalpía.

Para cambiar de  $U(S, V)$  a una nueva función que dependa de la presión  $p$ , utilizamos la transformada de Legendre. La fórmula general para una transformada de Legendre aplicada a una función  $f(x)$  con respecto a una variable  $x$  es:

$$g(y) = f(x) - x \frac{df}{dx}$$

Ahora debemos aplicar este principio a la ecuación que combina la Primera y la Segunda Ley de la Termodinámica. Para ello, definimos una nueva función que cambia la dependencia en el volumen por su variable conjugada: la presión.

$$g(y) = U + pV$$

Expresamos la ecuación en forma diferencial y aplicamos la regla del producto de las diferenciales:

$$d(g) = dU + d(pV)$$

$$d(g) = dU + (pdV + Vdp)$$

Sustituimos la función original de  $U$ :

$$d(g) = TdS - pdV + (pdV + Vdp)$$

Reduciendo términos

$$d(g) = TdS + Vdp = dH$$

Siendo la entalpía una función que depende de  $S$  y  $p$

**Tercer Paso: Un proceso a presión constante.**

$$dH = TdS$$

**Cuarto Paso: Relación entre entropía – temperatura y la definición clásica de capacidad calorífica.**

La **capacidad calorífica a presión constante**  $C_p$  se define como la cantidad de calor que se necesita para aumentar la temperatura de un sistema en una unidad, cuando el proceso ocurre a presión constante:

$$C_p = \left( \frac{\delta q_{\text{rev}}}{dT} \right)_p$$

Dado que a presión constante  $dH = \delta q$ , podemos reescribir:

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$$

Reorganizando

$$dT C_p = dH$$

Esta ecuación y  $dH = TdS$ , pueden igualarse, ya que ambas aplican a procesos a presión constante, por lo tanto:

$$dT C_p = TdS$$

Reorganizando términos:

$$dS = C_p \frac{dT}{T}$$

**Quinto paso: Integración para obtener  $\Delta S$**

Si integramos esta ecuación entre dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  obtenemos el cambio de entropía para un proceso a presión constante:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta S = C_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

**Sexto Paso: Cambio de entropía debido a un cambio de presión.**

Para un gas ideal, el cambio de entropía en un proceso isotérmico también está relacionado con el cambio de volumen. Sabemos que el calor intercambiado  $\delta q_{\text{rev}}$  en un proceso isotérmico se puede escribir como el trabajo realizado por el gas. A presión constante, el calor y el trabajo están relacionados por la expresión:

$$\delta q_{\text{rev}} = p dV$$

Sustituyendo esto en la ecuación del cambio de entropía:

$$dS = \frac{p dV}{T}$$

Sin embargo, usando la ecuación de los gases ideales, podemos sustituir  $pV = nRT$  (para un proceso isotérmico, ya que  $T$  es constante):

$$dS = \frac{\frac{nRT}{V} p dV}{T}$$

Simplificando:

$$dS = nR \frac{dV}{V}$$

Esta es una relación importante, ya que muestra cómo cambia la entropía cuando el volumen cambia en un proceso isotérmico para un gas ideal.

Sabemos que para una cantidad fija de gas, su volumen es inversamente proporcional a la presión.

Ahora, necesitamos calcular cómo cambia el volumen  $V$  cuando la presión cambia. Para eso, tomamos el diferencial de  $V$ :

$$dV = \frac{dp}{p} \left( \frac{nRT}{p} \right)$$

Como  $nRT$  es constante en este proceso, la derivada de  $1/p$  con respecto a  $p$  es  $-1/p^2$ , por lo que:

$$dV = -\frac{nRT}{p^2} dp$$

Esto significa que un pequeño cambio en la presión  $dp$  provoca un cambio en el volumen  $dV$ , y el signo negativo refleja que el volumen disminuye cuando la presión aumenta, lo cual es lo que esperamos en un gas ideal.

Para establecer la relación que hay entre el cambio de entropía y el cambio en la presión, debemos introducir la última ecuación ( $dV = -\frac{nRT}{p^2} dp$ ) y la gas ideal ( $pV = nRT$ ) dentro de  $dS = nR \frac{dV}{V}$ :

$$dS = nR \frac{\left(-\frac{nRT}{p^2} dp\right)}{\frac{nRT}{p}}$$

obteniendo:

$$dS = -nR \frac{dp}{p}$$

Esta ecuación, la podemos integrar:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = -nR \int_{p_1=p^\circ}^{p_2(T_{\text{med}})} \frac{1}{p} dp$$

$$\Delta S = -nR \ln\left(\frac{p\langle T_{\text{med}} \rangle}{p^\circ}\right)$$

Podemos simplificarla un poco más, si tomamos en cuenta solo 1 mol de gas ideal.

$$\Delta S = -R \ln\left(\frac{p\langle T_{\text{med}} \rangle}{p^\circ}\right)$$

Este es el término que representa el ajuste de la entropía, donde la presión cambia desde  $p^\circ$  a  $p(T_{\text{med}})$ . En este caso,  $p_1$  es la **presión estándar**  $p^\circ=1$  bar y  $p_2$  es la presión parcial del gas a la temperatura  $\langle T \rangle$ , que llamamos  $p(\langle T_{\text{med}} \rangle)$

Dependiendo de si la presión aumenta o disminuye, podemos ajustar el signo en la expresión para reflejar el aumento o disminución de la entropía. Para una **expansión isotérmica** (cuando la presión disminuye), el cambio de entropía será positivo, lo que nos lleva a la expresión:

$$\Delta S = R \ln\left(\frac{p\langle T_{\text{med}} \rangle}{p^\circ}\right)$$

**Septimo Paso: Suma de las contricciones:**

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}\{T_{\text{med}}, p(T_{\text{med}})\} + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ} \cdot \ln[298.15 \text{ K}/(T_{\text{med}})] + R \ln\left(\frac{p(T_{\text{med}})}{p^{\circ}}\right)$$

El primer término corresponde a la entropía de cambio de fase a 298.15 K. Para ello, se considera el cálculo de la entropía a la temperatura media experimental y la presión correspondiente a esa temperatura, el ajuste por el cambio en las capacidades caloríficas como función de  $T$ , y el ajuste por el cambio de presión en función de la temperatura.

## 7. Bibliografía

- [1] Oliveira, B. L., Guo, Z., & Bernardes, G. J. L. (2017), «Inverse electron demand Diels–Alder reactions in chemical biology. *Chemical Society Reviews*, 46(16), 4895-4950.,» DOI: 10.1039/C7CS00184C.
- [2] Emel'yanenko, V. N., Kozlova, S. A., Verevkin, S. P., & Roganov, G. N. (2007), «Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of  $\delta$ -lactones. *J. Chem. Thermodyn*, 39(1), 10-15.,» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.06.010>.
- [3] Geană, D., & Feroiu, V. (1998), «Prediction of vapor– liquid equilibria at low and high pressures from UNIFAC activity coefficients at infinite dilution. *Ind. Eng. Chem. Res*, 37(3), 1173-1180.,» <https://doi.org/10.1021/ie970472v>.
- [4] Nagendrappa, G. (2001), «Benzene and its isomers. *Resonance*, 6(5), 74-78.,» <https://doi.org/10.1007/BF02839086>.
- [5] Pollitt, K. J. G., Kim, J. H., Peccia, J., Elimelech, M., Zhang, Y., Charkoftaki, G., ... & Vasiliou, V. (2019), «1, 4-Dioxane as an emerging water contaminant: State of the science and evaluation of research needs. *Sci. Total Environ*, 690, 8,» <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.443>.
- [6] Broughton, A., Sepulveda, A., Foster, K., Kruk, T., Nickelsen, M. G., Gillan, M., & Mohr, T. K. (2019), «1, 4-Dioxane: Emerging technologies for an emerging contaminant. *R. Journal*, 29(4), 49-63.,» <https://doi.org/10.1002/rem.21613>.
- [7] Pilkington, L. I., Wagoner, J., Kline, T., Polyak, S. J., & Barker, D. (2018), «1, 4-benzodioxane lignans: an efficient, asymmetric synthesis of flavonolignans and study of neolignan cytotoxicity and antiviral profiles. *J. Nat. Prod*, 81(12), 2630-2637.,» <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.8b00416>.
- [8] Pilkington, L. I., & Barker, D. (2015), «Synthesis and biology of 1, 4-benzodioxane lignan natural products. *Nat. Prod. Rep*, 32(10), 1369-1388.,» <https://doi.org/10.1039/C5NP00048C>.
- [9] Mallesha, L., & Mohana, K. N. (2011), «Synthesis, antimicrobial and antioxidant activities of 1-(1, 4-benzodioxane-2-carbonyl) piperazine derivatives. *Eur. J. Chem*, 2(2), 193-199.,» <https://doi.org/10.5155/eurjchem.2.2.193-199.282>.
- [10] Bolchi, C., Bavo, F., Appiani, R., Roda, G., & Pallavicini, M. (2020), «1, 4-Benzodioxane, an evergreen, versatile scaffold in medicinal chemistry: A review of its recent applications in drug design. *Eur. J. Med. Chem*, 200, 112419.,» <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112419>.
- [11] Li, Z., Wang, T., Qi, X., Yang, Q., Gao, L., Zhang, D., ... & Wang, Y. (2019), «Green synthesis of benzonitrile using ionic liquid with multiple roles as the recycling agent. *RSC advances*, 9(31), 17631-17638.,» <https://doi.org/10.1039/C9RA02296A>.
- [12] Fu, L., Li, X., Zhu, Q., Chen, S., Kang, Y., & Guo, M. (2014), «Efficient cyanation of aryl halide with  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  catalyzed by a P–O bidentate chelate palladium complex under air. *Appl. Organomet. Chem*, 28(9), 699-701.,» <https://doi.org/10.1002/aoc.3185>.

- [13] Vo, G. D., & Hartwig, J. F. (2009), «Palladium-catalyzed coupling of ammonia with aryl chlorides, bromides, iodides, and sulfonates: A general method for the preparation of primary arylamines. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(31), 11049-11061.,» <https://doi.org/10.1021/ja903049z>.
- [14] Clas, S. D., Dalton, C. R., & Hancock, B. C. (1999), «Differential scanning calorimetry: applications in drug development. *J. Pharm. Sci. Technol. To*, 2(8), 311-320.,» [https://doi.org/10.1016/S1461-5347\(99\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S1461-5347(99)00181-9).
- [15] De Castro, C. N., Lourenço, M. J. V., & Sampaio, M. O. (2000), «Calibration of a DSC: its importance for the traceability and uncertainty of thermal measurements. *Thermochim. Acta*, 347(1-2), 85-91.,» [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00420-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00420-7).
- [16] Leyva-Porras, C., Cruz-Alcantar, P., Espinosa-Solís, V., Martínez-Guerra, E., Piñón-Balderrama, C. I., Compean Martínez, I., & Saavedra-Leos, M. Z. (2019), «Application of differential scanning calorimetry (DSC) and modulated differential scanning calorimetry (MDSC) in food and drug industries. *Polymers*, 12(1), 5.,» <https://doi.org/10.3390/polym12010005>.
- [17] Höhne, G. W. H., Hemminger, W., & Flammersheim, H. J. (2003), «Differential scanning calorimetry (Vol. 2, pp. 9-30). Berlin: Springer.,» <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9>.
- [18] Richardson, M. J., & Charsley, E. L. (1998), «Calibration and standardisation in DSC,» *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry.*, vol. 1, pp. 547-575, [https://doi.org/10.1016/S1573-4374\(98\)80016-2](https://doi.org/10.1016/S1573-4374(98)80016-2).
- [19] Ashton, G. P., Charsley, E. L., Harding, L. P., & Parkes, G. M. (2021), «DSC temperature calibration over the range– 125° C to 50° C. *Thermochim. Acta*, 698, 178893.,» [https://doi.org/10.1016/S1573-4374\(98\)80016-2](https://doi.org/10.1016/S1573-4374(98)80016-2).
- [20] Preston-Thomas, H. (1990), «The International Temperature Scale of 1990(ITS-90). *metrologia*, 27(1), 3-10.,» <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/27/1/002>.
- [21] Plato, C., & Glasgow, A. R. (1969). Differential, «Differential scanning calorimetry as a general method for determining the purity and heat of fusion of high-purity organic chemicals. Application to 95 compounds. *Anal. Chem*, 41(2), 330-336.,» <https://doi.org/10.1021/ac60271a041>.
- [22] Zhao, P., Yue, Q., He, H., Gao, B., Wang, Y., & Li, Q. (2014), «Study on phase diagram of fatty acids mixtures to determine eutectic temperatures and the corresponding mixing proportions. *Appl. Energy*, 115, 483-490.,» <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.048>.
- [23] Joos, B., Van Bael, M. K., & Hardy, A. T. (2020), «Construction of a room-temperature eutectic binary phase diagram by use of differential scanning calorimetry. *J. Chem. Educ*, 97(8), 2265-2272.,» <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c00204>.
- [24] Berry, R. S., Rice, S. A., & Ross, J. (2000), «Physical Chemistry. Oxford University Press. New York, 1080.».
- [25] Ferloni, P., & Della Gatta, G. (1995), «Heat capacities of urea, N-methylurea, N-ethylurea, N-(n) propylurea, and N-(n) butylurea in the range 200 to 360 K. *Thermochim. Acta*, 266, 203-212.,» [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02453-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02453-0).

- [26] I. (. Langmuir, «The vapor pressure of metallic tungsten. *Physical review*, 2(5), 329.,» <https://doi.org/10.1103/PhysRev.2.329>.
- [27] Hazra, A., Dollimore, D., & Alexander, K. (2002), «Thermal analysis of the evaporation of compounds used in aromatherapy using thermogravimetry. *Thermochim. Acta*, 392, 221-229.,» [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00104-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00104-1).
- [28] Price, D. M. (2001), «Vapor pressure determination by thermogravimetry. *Thermochim. Acta*, 367, 253-262.,» [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00676-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00676-6).
- [29] Surov, O. V. (2009), «Thermogravimetric method used to determine the saturated vapor pressure in a wide range of values. *Russ. J. Appl. Chem*, 82, 42-46.,» <https://doi.org/10.1134/S1070427209010091>.
- [30] Vecchio, S., & Brunetti, B. (2009), «Vapor pressures and standard molar enthalpies, entropies, and Gibbs free energies of sublimation of 2, 4-and 3, 4-dinitrobenzoic acids. *J. Chem. Thermodyn*, 41(7), 880-887.,» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2009.02.008>.
- [31] Vecchio, S., & Tomassetti, M. (2009), «Vapor pressures and standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energies of sublimation of three 4-substituted acetanilide derivatives. *Fluid Ph. Equilib*, 279(1), 64-72.,» <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.02.001>.
- [32] Vecchio, S. (2010), «Vapor pressures and standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energies of sublimation of two hexachloro herbicides using a TG unit. *Thermochim. Acta*, 499(1-2), 27-33.».
- [33] Gallagher, P. K. (1998), «Thermogravimetry and thermomagnetometry. In *Handbook of thermal analysis and calorimetry* (Vol. 1, pp. 225-278). Elsevier Science BV.,» [https://doi.org/10.1016/S1573-4374\(98\)80007-1](https://doi.org/10.1016/S1573-4374(98)80007-1).
- [34] Saldarriaga, J. F., Aguado, R., Pablos, A., Amutio, M., Olazar, M., & Bilbao, J. (2015), «Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA). *Fuel*, 140, 744-751.,» <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.024>.
- [35] Saadatkhah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., ... & Chaouki, J. (2020), «Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *Can. J. Chem*, 98(1), 34-43.,» <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>.
- [36] Verevkin, S. P., Zaitsau, D. H., Emel'yanenko, V. N., Ralys, R. V., Yermalayeu, A. V., & Schick, C. (2012), «Vaporization enthalpies of imidazolium based ionic liquids. A thermogravimetric study of the alkyl chain length dependence. *J. Chem. Thermodyn*, 54, 433-437.,» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.05.029>.
- [37] Gaisford, S., Kett, V., & Haines, P. (Eds.). (2019), «Principles of thermal analysis and calorimetry. *R. Soc. Chem.*».
- [38] Zainal, N. F. A., Saiter, J. M., Halim, S. I. A., Lucas, R., & Chan, C. H. (2021), «Thermal analysis: basic concept of differential scanning calorimetry and thermogravimetry for beginners. *Chem. Teach. I*, 3(2), 59-75.,» <https://doi.org/10.1515/cti-2020-0010>.
- [39] Riesen, R., Vogel, K., & Schubnell, M. (2001), «DSC by the TGA/SDTA851e considering mass changes. *J. Therm. Anal. Calorim*, 64, 243-252.,» <https://doi.org/10.1023/A:1011505617274>.

- [40] Loganathan, S., Valapa, R. B., Mishra, R. K., Pugazhenth, G., & Thomas, S. (2017), «Thermogravimetric analysis for characterization of nanomaterials. In Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization (pp. 67-108).», <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00004-9>.
- [41] Xu, W., Li, S., Whitely, N., & Pan, W. P. (2005), «Fundamentals of TGA and SDT.».
- [42] McGhie, A. R. (1983), «Thermometric calibration in thermogravimetric analysis. Anal. Chem, 55(6), 987-988.» <https://doi.org/10.1021/ac00257a047>.
- [43] Hourlier, D. (2019), «Thermal decomposition of calcium oxalate: beyond appearances. J. Therm. Anal. Calorim, 136(6), 2221-2229.».
- [44] Curetti, N., Pastero, L., Bernasconi, D., Cotellucci, A., Corazzari, I., Archetti, M., & Pavese, A. (2021), «Thermal stability of calcium oxalates from CO<sub>2</sub> sequestration for storage purposes: an in-situ HT-XRPD and TGA combined study. Minerals, 12(1), 53.» <https://doi.org/10.3390/min12010053>.
- [45] Jessup, R. S. (1960), «Precise measurement of heat of combustion with a bomb calorimeter (Vol. 7). US Department of Commerce, National Bureau of Standards.» [En línea].
- [46] Hubbard, W.N.; Scott, D.W.; Waddington, G., Experimental Thermochemistry; Rossini, F.D., Ed.; Interscience: New York, NY, USA, 1956; Volume 1, Chapter 5.
- [47] Flores, H., Mentado, J., Amador, P., Torres, L. A., Campos, M., & Rojas, A. (2006), «Redesigning the rotating-bomb combustion calorimeter. J. Chem. Thermodyn, 38(6), 756-759.» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.08.008>.
- [48] Camarillo, E. A., & Flores, H. (2006), «Construction, calibration and testing of a micro-combustion calorimeter. J. Chem. Thermodyn, 38(11), 1269-1273.» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.03.001>.
- [49] Flores, H., & Amador, P. (2004)., «Standard molar enthalpies of formation of crystalline stereoisomers of aldono-1, 4-lactones. J. Chem Thermodyn, 36(11), 1019-1024.» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.07.007>.
- [50] Rana, K. P. S., Kumar, V., Dagar, A. K., Chandel, A., & Kataria, A. (2018). , FPGA implementation of steinhart–hart equation for accurate thermistor linearization. IEEE Sens. J, 18(6), 2260-2267., DOI: 10.1109/JSEN.2018.2795098.
- [51] E. W. Washburn, «Standard states for bomb calorimetry. J Res Nat Bur Stand (US), (1933), 10, 525-58.».
- [52] Johnson, W. H., & Prosen, E. J. (1985). , Determination of the enthalpies of combustion and formation of substituted triazines in an adiabatic rotating bomb calorimeter. J. Res. Natl. Bur. Stand, 90(4), 295., DOI: 10.6028/jres.090.018.
- [53] Ramos Mendoza, F. (2018)., «Difenil disulfuros y difenil sulfuros: Un estudio sobre sus propiedades termodinámicas.» [En línea]. Available: <https://hdl.handle.net/20.500.12371/7594>.

- [54] R. Sabbah, Xu-wu, A., USA, J. C., Leitão, M. P., Roux, M. V., & Torres, L. A. (1999), «Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. *Thermochim. Acta*, 331(2), 93-204.» [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X).
- [55] Hakvoort, G. (1994), «DSC calibration below 0° C. *J. Therm. Anal*, 41(6), 1551-1555.» <https://doi.org/10.1007/BF02549953>.
- [56] Shu-Sing Chang and Edgar F. Westrum Jr., «Heat capacities and thermodynamic properties of globular molecules "Adamantane & Hexamethylenetetramine", *J. Phys. Chem*, 64(10), 1547-1551.» <https://doi.org/10.1021/j100839a050>.
- [57] Wang, Y., Wang, H., Song, X., Li, J., & Sun, G. (2023), «Improved impurity determination of pure organic substances by differential scanning calorimetry with a dynamic method. *Anal. Sci*, 39(1), 87-96.» <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00205-4>.
- [58] Xu, W., Li, S., Whitely, N., & Pan, W. P. (2005), «Fundamentals of TGA and SDT.»
- [59] Brown, M. E. (1979), «Determination of purity by differential scanning calorimetry (DSC). *J. Chem. Educ*, 56(5), 310.» <https://doi.org/10.1021/ed056p310>.
- [60] Marti, E. E. (1972), «Purity determination by differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta*, 5(2), 173-220.» [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(72\)85022-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(72)85022-6).
- [61] Driscoll, G.L., Duling, I.N., Magnotta, F. (1968), «Purity Determinations Using a DifferentialPurity determinations using a differential scanning calorimeter. In *Analytical Calorimetry: Proceedings of the American Chemical Society Symposium on Analytical Calorimetry*, San Francisco, California, April 2-5, 19,» [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0001-5\\_33](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0001-5_33).
- [62] Burroughs, P., Paterson, E., & Pope, M. I. (1980), «Purity determination by differential scanning calorimetry. In *Analytical Proceedings* (Vol. 17, No. 6, pp. 231-239). *J. R. Soc.*» <https://doi.org/10.1039/AP9801700231>.
- [63] Bernardes, C. E., Joseph, A., & Da Piedade, M. E. M. (2020), «Some practical aspects of heat capacity determination by differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta*, 687, 178574.» <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178574>.
- [64] Verevkin, S. P., Ralys, R. V., Zaitsau, D. H., Emel'yanenko, V. N., & Schick, C. (2012), «Express thermo-gravimetric method for the vaporization enthalpies appraisal for very low volatile molecular and ionic compounds. *Thermochim. Acta*, 538, 55-62.» <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.03.018>.
- [65] Ramos, F., Ledo, J. M., Flores, H., Camarillo, E. A., Carvente, J., & Amador, M. P. (2017), «Evaluation of sublimation enthalpy by thermogravEvaluation of sublimation enthalpy by thermogravimetry: Analysis of the diffusion effects in the case of methyl and phenyl substituted hydantoin. *Thermochim. Acta*, 655, 181-193.» <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.024>.
- [66] Mahnel, T., Štejfa, V., Maryška, M., Fulem, M., & Růžička, K. (2019), «Reconciled thermophysical data for anthracene. *J. Chem. Thermodyn*, 129, 61-72.» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.034>.

- [67] Monte, M. J., Santos, L. M., Fulem, M., Fonseca, J. M., & Sousa, C. A. (2006), «New static apparatus and vapor pressure of reference materials: naphthalene, benzoic acid, benzophenone, and ferrocene. *J. Chem. Eng. Data*, 51(2), 757-766.,» <https://doi.org/10.1021/je050502y>.
- [68] Almeida, A. R., & Monte, M. J. (2016), «Vapor pressures of four methyl esters of substituted benzoic acids. The intermolecular hydrogen bond OH... O. *J. Chem. Eng.* 61(2), 1012-1020.,» <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00978>.
- [69] «National Institute of Standards and Technology, in: Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid (Calorimetric Standard), 2007, pp. 1–4.»
- [70] Flores, H., Ledo, J. M., Camarillo, E. A., Solano-Altamirano, J. M., Hernández-Pérez, J. M., Ramos, F., & Rabell, B., «Thermochemical study of methyl n-methoxybenzoates: An experimental and computational approach. *J. Chem. amp; Eng. Data*, 64(5), (2019) 1898-1908.,» <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00978>.
- [71] «<http://www.mt.com/WGP> Mettler Toledo, el ABC de la pesada, Good Weight Practice.,» Consultado el 24 de septiembre de 2024.
- [72] I. Wadsö, «Calculation methods in reaction calorimetry. *Sci. Tools*, 13(3), (1966), 33-39.»
- [73] Paulechka, E., Riccardi, D., Bazyleva, A., da Silva, M. D. R., & Zaitsau, D., Corrections to standard state in combustion calorimetry: An update and a web-based tool. *J. Chem. Thermodyn*, 158, (2021), 106425., <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106425>.
- [74] Prohaska, T., Irrgeher, J., Benefield, J., Böhlke, J. K., Chesson, L. A., Coplen, T. B., ... & Meija, J., «Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*, 94(5), (2022), 573-600.,» <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>.
- [75] Yaws, C. L., & Chen, D. H. (2009), Density of solid—organic compounds. In *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons* (pp. 207-295). (2009), William Andrew Publishing, <https://doi.org/10.1016/B978-081551596-8.50010-9>.
- [76] Yaws, C. L., & Chen, D. H. (2009), «Density of solid—organic compounds. In *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons* (pp. 207-295). William Andrew Publishing.,» <https://doi.org/10.1016/B978-081551596-8.50010-9>.
- [77] Good, W. D., & Smith, N. K. (1969), «Enthalpies of combustion of toluene, benzene, cyclohexane, cyclohexene, methylcyclopentane, 1-methylcyclopentene, and n-hexane. *J. Chem. Eng. Data*, 14(1), 102-106.,» <https://doi.org/10.1021/je60040a036>.
- [78] Ramos, F., Camarillo, E. A., Flores, H., & Rodríguez-Santiago, J. (2022), «Diphenyl sulfide and 2-aminophenyl phenyl sulfide: An experimental thermochemical study. *J. Chem. Thermodyn*, 172, 106832.,» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106832>.
- [79] Richardson, M. J., & Charsley, E. L. (1998), «Calibration and standardisation in DSC. In *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* (Vol. 1, pp. 547-575). Elsevier Science BV.,» [https://doi.org/10.1016/S1573-4374\(98\)80016-2](https://doi.org/10.1016/S1573-4374(98)80016-2).
- [80] Shimkin, A. (2013), «Optimization of DSC calibration procedure. *Thermochim. Acta*, 566, 71-76.,» <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.04.039>.

- [81] Bazyleva, A. B., Blokhin, A. V., Kabo, G. J., Charapennikau, M. B., Emel'yanenko, V. N., Verevkin, S. P., & Diky, V. (2011), «Thermodynamic properties of adamantane revisited. J. Phys. Chem. B, 115(33),» 10064-10072. <https://doi.org/10.1021/jp204792b>.
- [82] Chang, S. S., & Westrum Jr, E. F. (1960), «Heat capacities and thermodynamic properties of globular molecules. i. adamantane and hexamethylenetetramine. J. Phys. Chem, 64(10), 1547-1551,» <https://doi.org/10.1021/j100839a050>.
- [83] Ashton, J. G., Szasz, G. J., & Fink, H. L. (1943), «The Heat Capacity and Entropy, Heats of Transition, Fusion and Vaporization and the Vapor Pressures of Cyclohexane. The Vibrational Frequencies of Alicyclic Ring Systems1. J. Am. Chem. Soc, 65(6), 1135-1139,» <https://doi.org/10.1021/ja01246a034>.
- [84] Ruehrwein, R. A., & Huffman, H. M. (1943), «Thermal data. XVII. The heat capacity, entropy, and free energy of formation of cyclohexane. A new method of heat transfer in low temperature calorimetry. J. Am. Chem. Soc, 65(8), 1620-1625,» <https://doi.org/10.1021/ja01248a047>.
- [85] Kovaleva, K. E., Rodin, A. O., & Podgorny, D. A. (2016), «Peculiarities of the interaction of polycrystalline aluminum with aqueous solutions of gallium. Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 10, 365-369.,» <https://doi.org/10.1134/S1027451016020105>.
- [86] Yatsenko, S. P., Skachkov, V. M., & Shevchenko, V. G. (2011), «Production of hydrogen by decomposition of water with activated aluminum. Russ. J. Appl. Chem, 84, 36-39.,» <https://doi.org/10.1134/S1070427211010058>.
- [87] A. Rojas, E. Orozco, «Measurement of the enthalpies of vaporization and sublimation of solids aromatic hydrocarbons by differential scanning calorimetry, Thermochim. Acta 405 (2003) 93–107,» [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)).
- [88] F. Casellato, C. Vecchi, A. Girelli, B. Casu, «Differential calorimetric study of polycyclic aromatic hydrocarbons, Thermochim. Acta 6 (1973) 361–368,» [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(73\)87003-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(73)87003-0).
- [89] M.V. Roux, M. Temprado, J.S. Chickos, Y. Nagano, «Critically evaluated thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, J. Phys. Chem. Ref. Data 37 (2008) 1855–1996,» <https://doi.org/10.1063/1.2955570>.
- [90] W-K Wong, E.F. Westrum Jr, «Thermodynamics of polynuclear aromatic molecules. 1. heat capacities and enthalpies of fusion of pyrene, fluoranthene, and triphenylene, J. Chem. Thermodyn. 3 (1971) 105–124,» [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(71\)80071-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(71)80071-X).
- [91] R. Mahmoud, E. Rogalska, R. Solimando, M. Rogalski, «Stacking phenomena in polyaromatic compounds, Thermochim. Acta 325 (1999) 119–124,» [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00581-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00581-4).
- [92] Z. Lisicki, «(Solid +liquid) equilibria in (polynuclear aromatic+tertiary amide) systems, J. Chem. Thermodyn. 32 (2000) 1335–1353,» <https://doi.org/10.1006/jcht.2000.0685>.

- [93] H.L. Finke, J.F. Messerly, S.H. Lee, A.G. Osborn, D.R. Douslin, «Comprehensive thermodynamic studies of seven aromatic hydrocarbons, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 937–956,» [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90215-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90215-4).
- [94] Jiang, X., Wang, J. M., Zhang, Y., Chen, Z., Zhu, Y. M., & Ji, S. J. (2015), «Synthesis of aryl nitriles by palladium-assisted cyanation of aryl iodides using tert-butyl isocyanide as cyano source. *Tetrahedron*, 71(29), 4883-4887.,» <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.04.059>.
- [95] Ramaiah, P. K. (2012), «Chemoselective Schmidt Reaction Mediated by Triflic Acid: Selective Synthesis of Nitriles from Aldehydes.,» <https://doi.org/10.1021/jo3008258>.
- [96] Geng, H., & Huang, P. Q. (2015), «Versatile and chemoselective transformation of aliphatic and aromatic secondary amides to nitriles. *Tetrahedron*, 71(23), 3795-3801.,» <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.03.094>.
- [97] Hajipour, A. R., Karami, K., Tavakoli, G., & Pirisedigh, A. (2011), «An efficient palladium catalytic system for microwave assisted cyanation of aryl halides, *J. Organomet. Chem*, 696(4), 819-824.,» <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.10.002>.
- [98] Uludag, N. (2020), «An efficient synthesis of nitriles from aldoximes in the presence of trifluoromethanesulfonic anhydride in mild conditions. *Russ. J. Org. Chem*, 56, 1640-1645.,» <https://doi.org/10.1134/S1070428020090225>.
- [99] DeLongchamp, D. M., & Diao, Y. (2023), «Introduction to molecular assembly of organic electronics. *Mol. Syst. Des. Eng*, 8(1), 8-10.,» <https://doi.org/10.1039/D2ME90036J>.
- [100] Matos, M. A. R., Sousa, C. C., & Morais, V. M. (2008), «Experimental and computational thermochemistry of 1, 4-benzodioxan and its 6-R derivatives. *J. Phys. Chem. A*, 112(34), 7961-7968.,» <https://doi.org/10.1021/jp803579y>.
- [101] Liu, J., Wang, D. X., Zheng, Q. Y., & Wang, M. X. (2006), «Biocatalytic synthesis of highly enantiopure 1, 4-benzodioxane-2-carboxylic acid and amide. *Chin. J. Chem*, 24(11), 1665-1668.,» <https://doi.org/10.1002/cjoc.200690312>.
- [102] Wang, T., Wang, H., Wang, F., Li, J., Zhang, Q., & Huang, X. (2018), «Certification of reference materials of Alumel, nickel and iron for Curie point. *J. Therm. Anal. Calorim*, 131, 1979-1985.,» <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6618-4>.
- [103] Lawson-Wood, K., & Robertson, I. (2016), «Study of the decomposition of calcium oxalate monohydrate using a hyphenated thermogravimetric analyser-FT-IR system (TG-IR). Application Note, PerkinElmer, Inc.».
- [104] Simons, E. L., & Newkirk, A. E. (1964), «New studies on calcium oxalate monohydrate: A guide to the interpretation of thermogravimetric measurements. *Talanta*, 11(3), 549-571.,» [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(64\)80066-7](https://doi.org/10.1016/0039-9140(64)80066-7).
- [105] P.R. Bevington, D.K. Robinson, J.M. Blair, A.J. Mallinckrodt, S. McKay, «Data reduction and error analysis for the physical sciences, *Comput. Phys.* 7 (4) (1993) 415–416,» <https://doi.org/10.1063/1.4823194>.

- [106] V. Oja, E.M. Suuberg, «Vapor pressures and enthalpies of sublimation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 486–492,» <https://doi.org/10.1021/je970222l>.
- [107] L. Malaspina, G. Bardi, R. Gigli, «Simultaneous determination by Knudsen-effusion microcalorimetric technique of the vapor pressure and enthalpy of vaporization of pyrene and 1,3,5-triphenylbenzene, *J. Chem. Thermodyn.* 11,» [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90067-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90067-6).
- [108] K. Sasse, J. Jose, J.C. Merlin, «A static apparatus for measurement of low vapor pressures. Experimental results on high molecular-weight hydrocarbons, *Fluid Ph. Equilib.* 42 (1988) 287–304,» [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(88\)](https://doi.org/10.1016/0378-3812(88)).
- [109] J.L. Goldfarb, E.M. Suuberg, «Vapor pressures and enthalpies of sublimation of ten polycyclic aromatic hydrocarbons determined via the Knudsen Effusion method, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 670–676,» <https://doi.org/10.1021/je7005133>.
- [110] Fonseca, J. M., Pfohl, O., & Dohrn, R. (2011), «Development and test of a new Knudsen effusion apparatus for the measurement of low vapour pressures. *J. Chem. Thermodyn.* 43(12), 1942–1949,» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.07.003>.
- [111] Ruužička, K., Mokbel, I., Majer, V., Ruužička, V., Jose, J., & Zábanský, M. (1998), «Description of vapour–liquid and vapour–solid equilibria for a group of polycondensed compounds of petroleum interest. *Fluid Ph. Equilib.* 148(1-2), 107-137,» [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(98\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(98)00200-3).
- [112] Flores, H., Ramos, F., Rodríguez-Santiago, J., & Camarillo, E. A. (2023), «3-formylchromones: Vapor pressures and standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energy of sublimation. *Thermochim. Acta*, 726, 179543,» <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179543>.
- [113] Chickos, J. S., Hosseini, S., Hesse, D. G., & Liebman, J. F. (1993), «Heat capacity corrections to a standard state: a comparison of new and some literature methods for organic liquids and solids. *Structural Chemistry*, 4, 271-278,» <https://doi.org/10.1007/BF00673701>.
- [114] Torres-Gómez, L. A., Barreiro-Rodríguez, G., & Galarza-Mondragón, A. (1988), «A new method for the measurement of enthalpies of sublimation using differential scanning calorimetry. *Thermochim. Acta*, 124, 229-233,» <https://doi.org/10.1016/>.
- [115] Sonnefeld, W. J., Zoller, W. H., & May, W. E. (1983), «Dynamic coupled-column liquid-chromatographic determination of ambient-temperature vapor pressures of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.* 55(2), 275-280,» <https://doi.org/10.1021/ac00253a022>.
- [116] Rojas, A., & Orozco, E. (2003), «Measurement of the enthalpies of vaporization and sublimation of solids aromatic hydrocarbons by differential scanning calorimetry. *Thermochim. acta*, 405(1), 93-107,» [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00139-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00139-4).
- [117] Roux, M. V., Temprado, M., Chickos, J. S., & Nagano, Y. (2008), «Critically evaluated thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 37(4), 1855-1996,» <https://doi.org/10.1063/1.2955570>.

- [118] Santos, A. F. L., Oliveira, J. A., & Monte, M. J. (2015), «Experimental and computational thermodynamics of pyrene and 1-pyrenecarboxaldehyde and their photophysical properties. *J. Chem. Thermodyn*, 90, 282-293.».
- [119] da Silva, M. A. R., Monte, M. J., & Santos, L. M. (2006), «The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus. *J. Chem. Thermodyn*, 38(6), 778-787.» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.08.013>.
- [120] Cox, J. D., Wagman, D. D., & Medvedev, V. A., «CODATA key values for thermodynamics; Hemisphere: New York, 1989.» de <https://doi.org/10.1002/bbpc.19900940121>.
- [121] Zaitseva, K. V., Emel'yanenko, V. N., Agapito, F., Pimerzin, A. A., Varfolomeev, M. A., & Verevkin, S. P., «Benchmark thermochemistry of methylbenzonnitriles: Experimental and theoretical study. *J. Chem. Thermodyn*, 91, (2015), 186-193.» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.07.025>.
- [122] Roux, M. V., Temprado, M., Chickos, J. S., & Nagano, Y., «Critically evaluated thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 37(4), (2008), 1855-1996.» <https://doi.org/10.1063/1.2955570>.
- [123] Fenwick, J. O., Harrop, D., & Head, A. J., «Thermodynamic properties of organic oxygen compounds 41. Enthalpies of formation of eight ethers. *J. Chem. Thermodyn*, 7(10), (1975), 943-954.» [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(75\)90158-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(75)90158-5).
- [124] Steele, W. V., Chirico, R. D., Cowell, A. B., Knipmeyer, S. E., & Nguyen, A., «Thermodynamic properties and ideal-gas enthalpies of formation for methyl benzoate, ethyl benzoate, (R)-(+)-limonene, tert-amyl methyl ether, trans-crotonaldehyde, and diethylene glycol. *J. Chem. Eng. Data*, 47(4), (2002), 667-688.» <https://doi.org/10.1021/je0100847>.
- [125] Pilcher, G., & Cox, J. D. (1970). , «Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds.».
- [126] Ledo, J. M., Flores, H., Ramos, F., Freitas, V. L., & da Silva, M. D. R., «Thermochemical study to assess the energetical and structural effects of nitro substituents in methyl benzoate isomers. *J. Chem. Thermodyn*, 173, (2022), 106837.» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106837>.
- [127] Ledo, J. M., Flores, H., Solano-Altamirano, J. M., Ramos, F., Hernández-Pérez, J. M., Camarillo, E. A., & Amador, M. P., «Experimental and theoretical study of methyl n-hydroxybenzoates. *J. Chem Thermodyn*, 124, (2018), 1-9.» <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.04.011>.