



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**

Facultad de Ciencias Químicas

Licenciatura en Química

**ESTUDIO TERMOQUÍMICO DE
DIFENILUREA Y DIFENILTIOUREA**

Tesis para obtener el título de:

Licenciado en Química

Presenta:

Cinthya Castro Aguilar

Director de tesis:

Dr. Fernando Ramos Mendoza

Asesor de tesis:

Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez

H. Puebla de Z., diciembre de 2024

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla bajo la dirección del Dr. Fernando Ramos Mendoza y la codirección de la Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en:

VIII ENCUENTRO INTERNO CON LA CALORIMETRÍA efectuado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla el 28 de noviembre de 2022 en Puebla, Pue., México.

ENCUENTRO DE INVESTIGADORAS "LA MUJER Y LA NIÑA EN LA CIENCIA" efectuado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla el 10 de febrero de 2023 en Puebla, Pue., México.

I EXPOSICIÓN DE CARTELES DE INVESTIGACIÓN TEMPRANA EN QUÍMICA Y CIENCIAS AFINES efectuado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla el 25 de agosto de 2023 en Puebla, Pue., México.

FERIA ESTATAL DE CIENCIAS, INGENIERÍAS Y HUMANIDADES, PUEBLA 2023 convocatoria realizada por el Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Puebla y el Gobierno del Estado de Puebla en septiembre de 2023.

LATIN X CHEM efectuado de manera virtual del 16 al 17 de octubre de 2023.

IX ENCUENTRO INTERNO CON LA CALORIMETRÍA efectuado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla el 22 de noviembre de 2023 en Puebla, Pue., México.

DÍA INTERNACIONAL DE LA MUJER Y LA NIÑA EN LA CIENCIA 2024 efectuado en la Facultad de Ingeniería de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla el 8 de febrero de 2024 en Puebla, Pue., México.

PROGRAMA CIENCIA A BORDO de la Dirección General de Divulgación Científica de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla en marzo de 2024.

QUINTO ENCUENTRO ESTATAL DE INVESTIGADORES 2024 MODALIDAD VIRTUAL convocatoria realizada por el Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Puebla efectuado del 27 al 30 de mayo de 2024.

AGRADECIMIENTOS

*"A mis amorosos
padres, quienes siempre
confiaron en mí y me
apoyaron."*

RESUMEN

La presente tesis se centra en la determinación experimental y el análisis de las propiedades termoquímicas de dos compuestos orgánicos, cuya diferencia estructural y molecular radica en un heteroátomo de azufre y oxígeno; difeniltiourea y difenilurea.

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se determinó la pureza, la temperatura de fusión y la entalpía de fusión. Por medio de termogravimetría se obtuvo la entalpía de sublimación. A partir de la calorimetría de combustión se determinó la entalpía de formación en fase condensada. Con todos los datos anteriores se calculó la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa de un compuesto.

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	10
2. Objetivos	11
2.1. Objetivo general.	
2.2. Objetivos específicos.	11
3. Antecedentes	12
3.1. Derivados de urea y sus aplicaciones.	12
3.2. Análisis térmico.	13
3.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	13
3.2.2. Calorímetros diferenciales de barrido (dsc).	14
3.2.3. Calibración en temperatura y flujo de calor.	15
3.2.4. Determinación de pureza por DSC.	17
3.2.5. Aspectos importantes para un experimento de DSC.	17
3.3 Termogravimetría (TGA).	19
3.3.1. Clasificación de métodos en TGA.	20
3.3.2. Determinación de entalpía de sublimación por TGA.	21
3.3.3. Partes de un equipo de termogravimetría (tga).	22
3.3.4. Calibración en masa y temperatura.	25
3.4. Calorimetría de Combustión.	26
3.4.1. Tipos de calorímetros de combustión.	26
3.4.2. Calibración de un calorímetro de combustión.	27
3.4.3. Partes y funcionamiento de un calorímetro.	28
3.4.4. Termograma del experimento.	28
4. Desarrollo Experimental	30
4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido.	30
4.2 Termogravimetría.	31
4.3 Calorimetría de Combustión.	31
5. Resultados y Discusión	35
5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido.	35
5.2 Termogravimetría.	37
5.3 Calorimetría de Combustión.	41
6. Conclusiones	44
7. Bibliografía	45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Información general de los compuestos en estudio.	12
Tabla 2. Materiales de referencia para calibración de DSC.	16
Tabla 3. Justificación de criterios de un correcto manejo de muestras en DSC.	17
Tabla 4. Principales usos térmicos de la termogravimetría.	19
Tabla 5. Parámetros instrumentales para las mediciones realizadas con el equipo TGA.	31
Tabla 6. Resultados de fracción molar, temperatura, entalpía de fusión y entropía de fusión obtenidos por DSC de la difeniltiourea.	36
Tabla 7. Resultados de fracción molar, temperatura, entalpía de fusión y entropía de fusión obtenidos por DSC de la difenilurea.	36
Tabla 8. Resultados de TGA de la difeniltiourea.	38
Tabla 9. Resultados de TGA de la difenilurea.	39
Tabla 10. Entalpías de sublimación corregidas de los compuestos en estudio.	40
Tabla 11. Resultados de experimentos de combustión para la difenilurea.	41
Tabla 12. Resultados obtenidos de la energía y las entalpías de la difenilurea.	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Curvas características de un experimento de DSC.	13
Figura 2. Esquema de los hornos de un dsc de compensación de potencia.	14
Figura 3. Esquema de los hornos de un dsc de flujo de calor.	15
Figura 4. Calorímetro Diferencial de Barrido TA Instruments Q2000.	15
Figura 5. Gráfico de DSC para el ácido benzoico a diferentes temperaturas.	17
Figura 6. Termograma obtenido de un experimento de DSC.	18
Figura 7. Gráfico de T vs $1/F$.	19
Figura 8. Ejemplo de un termograma para un experimento de TGA dinámico.	20
Figura 9. Representación de un experimento de TGA isotémico.	21
Figura 10. Gráfico de $\ln(dm/dt \cdot T)$ vs $1/T$.	22
Figura 11. Distintos tipos de crisoles utilizados en TGA según su forma.	23
Figura 12. Ejemplo de un horno en TGA.	23
Figura 13. Analizador termogravimétrico TA Instruments Q500.	25
Figura 14. Ejemplo de calibración en temperatura de TGA.	25
Figura 15. Ejemplo de un calorímetro isoperibólico.	26
Figura 16. Partes de un calorímetro adiabático.	27
Figura 17. Calorímetro isoperibólico de bomba estática.	27
Figura 18. Esquema de las principales partes de un calorímetro.	28
Figura 19. Termograma de combustión de un experimento en calorímetro isoperibólico.	29
Figura 20. Termograma obtenido de la difeniltiourea proveniente de fábrica.	30
Figura 21. Empastillador.	32
Figura 22. Balanza Sartorius ME 215S.	32
Figura 23. Bomba calorimétrica.	33
Figura 24. Recirculador y termoastato de la chaqueta calorimétrica.	33
Figura 25. Termograma y resultados obtenidos de la difeniltiourea.	35
Figura 26. Termograma y resultados obtenidos de la difenilurea.	35
Figura 27. Comparación entre las temperaturas de fusión de los compuestos derivados de la urea.	36
Figura 28. Termograma de masa vs temperatura de difeniltiourea.	37
Figura 29. Termograma de masa vs temperatura de difenilurea.	37

1. INTRODUCCIÓN

Desde finales del siglo XVII, los progresos de la Física y la Química fueron utilizados para aprovechar la energía en cualquiera de sus formas, ejemplos de eso es la energía eléctrica utilizada en los hogares y la energía mecánica que pone en movimiento los vehículos para el transporte.

La definición de que la energía es la capacidad de un sistema para realizar trabajo se opone a la definición de energía no aprovechable, por lo que la energía no necesariamente se puede definir, pero eso no es impedimento para que la característica principal de la energía sea el principio de conservación [1].

“La energía no se crea ni se destruye, solo se transforma.”

Existe una ciencia que estudia el calor, el trabajo, la energía y los cambios que provocan en los estados de los sistemas y esta es conocida como Termodinámica (de las palabras griegas <<thermos>> y <<dynamis>>).

Según Einstein, es la única teoría universal que dentro de sus principios de aplicabilidad nunca será rebasada. Pues al ser una teoría macroscópica, no hace necesario tener en cuenta la estructura atómica ni molecular de la materia, lo que le confiere un alto nivel de confiabilidad.

La energía se encuentra en lo que se puede observar y lo que no, tal como las reacciones químicas. Al realizarse una reacción química, se crea una serie de rupturas en los enlaces de las moléculas que están reaccionando, lo que permite que se formen nuevos enlaces que dan lugar a nuevas moléculas. La formación de los enlaces no requiere la misma cantidad de energía. La disciplina que estudia la relación entre las reacciones químicas y los cambios de energía se llama Termoquímica, y su objetivo es estudiar esas variaciones de energía. Esta área surgió como una aplicación de la termodinámica en la química, y se convirtió en una herramienta fundamental en la ingeniería, ya que con ella se pueden describir los cambios de energía involucrados en procesos físicos y químicos, lo que hace que las propiedades termoquímicas sean tan importantes a nivel industrial y más aún cuando se trata de compuestos sostenibles y respetuosos con el medio ambiente tal como lo son la difeniltiourea y la difenilurea, las cuales funcionan como reguladores en la adsorción de metales pesados y nitratos en suelos agrícolas [12].

Por lo tanto, esta investigación tiene como objetivo determinar experimentalmente las propiedades termoquímicas de la difeniltiourea y la difenilurea, compuestos derivados de la urea cuya relevancia radica en sus posibles aplicaciones en procesos industriales y su contribución a la base de datos científica en el campo de la termoquímica tal como la guía de consulta de referencia del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) y la Oficina Nacional de Estándares (NBS). A través de técnicas como la calorimetría de combustión y la termogravimetría, se espera obtener datos precisos que permitan no solo ampliar el conocimiento existente en el área, sino también establecer relaciones significativas entre la estructura molecular y las propiedades energéticas de estos compuestos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Llevar a cabo un estudio termoquímico de la difenilurea y la difeniltiourea, utilizando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría y calorimetría de combustión.

2.2 Objetivos específicos

Determinar la pureza, temperatura de fusión, entalpía de fusión y capacidad calorífica de los derivados de la urea, con el uso de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Determinar mediante termogravimetría (TGA) la entalpía de sublimación de los compuestos haciendo uso del régimen isotérmico.

Obtener experimentalmente la energía de combustión en fase condensada de la difenilurea, en un calorímetro de combustión de bomba estática para calcular la entalpía molar de formación en fase condensada.

Calcular a partir de la entalpía molar de formación en fase condensada y la entalpía de sublimación, la entalpía molar de formación de la fase gaseosa de la difenilurea.

3. ANTECEDENTES

3.1 Derivados de urea y sus aplicaciones.

La urea es la principal molécula nitrogenada en la orina de los mamíferos. En los últimos 25 años la urea se ha convertido en el fertilizante de nitrógeno más importante en la agricultura a nivel mundial [2].

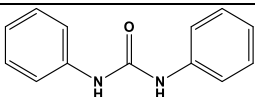
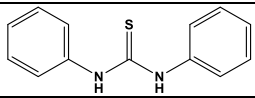
Los compuestos que contienen grupos urea son importantes como gelificantes [3], sensores de aniones [4], catalizadores [5] y compuestos biológicamente activos [6]. Algunos ejemplos de derivados de la urea son la difenilurea y la difeniltiourea.

La difeniltiourea se ha convertido en un compuesto fundamental para el reconocimiento de ionóforos, los cuales son utilizados en las membranas ISE para el monitoreo de contaminación ambiental [7] [8]. La difeniltiourea además funciona como un inhibidor de corrosión utilizado de forma económica y alta eficiencia [9]. Tanto la difeniltiourea como la difenilurea son compuestos utilizados para regular la adsorción de metales pesados y nitratos en el suelo durante el crecimiento de plantas, lo que convierte a los derivados de la urea en reductores sostenibles y respetuosos con el medio ambiente para la obtención de cultivos agrícolas [10]. A pesar de que ambos compuestos cuentan con aplicaciones tan importantes a nivel industrial, agrícola e incluso ambiental, solo se tiene registro de la temperatura de fusión, entalpía de fusión [11], entalpía de sublimación y entropía de fusión para la difenilurea [12].

El presente trabajo buscó comparar sus resultados con los ya reportados para la difenilurea y obtener las propiedades termodinámicas de la difeniltiourea. Con lo que se buscó asociar estos datos a la estructura molecular de cada compuesto.

En la tabla 1 se presentan los datos generales de los compuestos estudiados en este trabajo.

Tabla 1. Información general de los compuestos en estudio.

Compuesto	Estructura	Fórmula condensada	Masa molar (g·mol ⁻¹)	CAS	Densidad (g·cm ⁻³)
Difenilurea		C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O	212.252	102-07-8	1.23 [13]
Difeniltiourea		C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S	228.313	102-08-9	1.32 [14]

Las masas molares fueron calculadas usando los datos de la referencia [15].
CAS: Es un identificador numérico único para cada sustancia.

3.2 Análisis térmico.

El análisis térmico es, por definición, el estudio de la relación entre la propiedad de una muestra y su temperatura a medida que la muestra se calienta o enfría de manera controlada, según La Confederación Internacional para el Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC, por sus siglas en inglés) [16]. Es decir, cuando un material se calienta o se enfría, su estructura y composición química pueden experimentar cambios tales como fusión, sublimación, solidificación, cristalización, descomposición u oxidación térmica. Estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura y bajo una atmósfera controlada. Para medir cambios de energía en una sustancia se utiliza análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para medir cambios de masa se utiliza la técnica de termogravimetría. Estas técnicas permiten obtener de manera experimental propiedades termoquímicas y serán descritas a continuación.

3.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Tanto DTA como DSC permiten obtener datos termodinámicos como la entalpía de fusión, entropía de fusión, energía de Gibbs de fusión y capacidad calorífica.

La Calorimetría Diferencial de Barrido es una poderosa técnica utilizada en distintas áreas de investigación, como un método de medición bien establecido para determinar experimentalmente las propiedades termodinámicas tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos, tales como la capacidad calorífica, temperaturas de transición vítrea, transiciones paramagnéticas, pureza, transformaciones polimórficas, temperaturas de fusión y ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, cinéticas de reacción, etc. [17]

La técnica consiste en registrar la cantidad de energía en forma de calor asociada a una diferencia de temperatura entre una sustancia muestra y una de referencia, en función ya sea de la temperatura o el tiempo a una velocidad de calentamiento y/o enfriamiento predeterminado, considerando que tanto la muestra como el material de referencia se encuentran en el mismo entorno y en las mismas condiciones. Como resultado los gráficos que se obtienen son conocidos como curvas DSC y en ellas se muestra la cantidad de calor suministrada en función de la temperatura o el tiempo [18]. Si la curva va en sentido positivo, se habla de un proceso exotérmico como lo muestra la figura 1a, mientras que en el caso contrario se trata de un proceso endotérmico como el de la figura 1b.

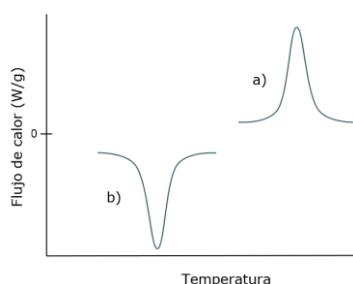


Figura 1. Curvas características de un experimento de DSC.

3.2.2. Calorímetros diferenciales de barrido (dsc).

Los calorímetros diferenciales de barrido se dividen en dos tipos de acuerdo con su funcionamiento:

a) Calorímetro de compensación de potencia:

Consiste en dos portaceldas con hornos idénticos, uno para la muestra y el otro para la referencia, cada uno de ellos cuenta con sus propias herramientas de calentamiento y dispositivos de medición de temperatura. Cada portacelda contiene dos pares de resistencias, una de ellas para garantizar el incremento de velocidad de calentamiento de manera controlada tanto de la muestra como de la referencia, y el otro para corregir cualquier diferencia de temperatura entre ambas cápsulas. Es decir, que el instrumento compensa la energía necesaria mientras se lleva a cabo el ciclo térmico, para lograr mantener a la misma temperatura ambos hornos cuando se presenta un proceso exotérmico o endotérmico [19]. Lo que permite que los experimentos que se realicen estén bajo las mismas condiciones. Tal como se representa en la figura 2.

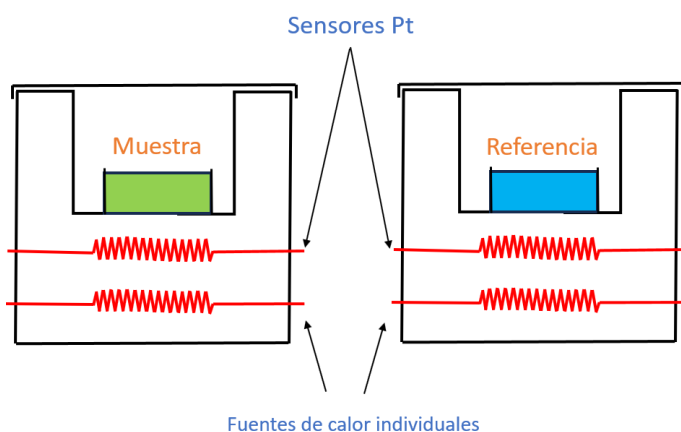


Figura 2. Esquema de los hornos de un dsc de compensación de potencia.

b) Calorímetro de flujo de calor:

Los calorímetros de flujo de calor miden el flujo que se transfiere a una muestra y una referencia a través de una resistencia térmica.

El dsc de flujo de calor contiene dentro de un mismo horno dos celdas, una para la muestra y otra para la referencia, cuyas celdas son colocadas en un disco termoeléctrico en el que son calentadas a una velocidad controlada, lo que permite una cantidad de calor equivalente en ambas celdas y que la señal de temperatura diferencial entre éstas sea igual a cero. Por lo que al ocurrir algún cambio en la muestra, se genera una diferencia de temperatura, lo que indica que el material que se está analizando se encuentra en un proceso de cambios tanto físicos como estructurales, tales como cambios de estado, descomposición o cambios en su estructura cristalina, etc. [20]. Dicha diferencia de temperatura se ve reflejada como una señal en un gráfico conocido como termograma de DSC. En la figura 3 se muestra un esquema de los hornos de un calorímetro de barrido de flujo de calor.

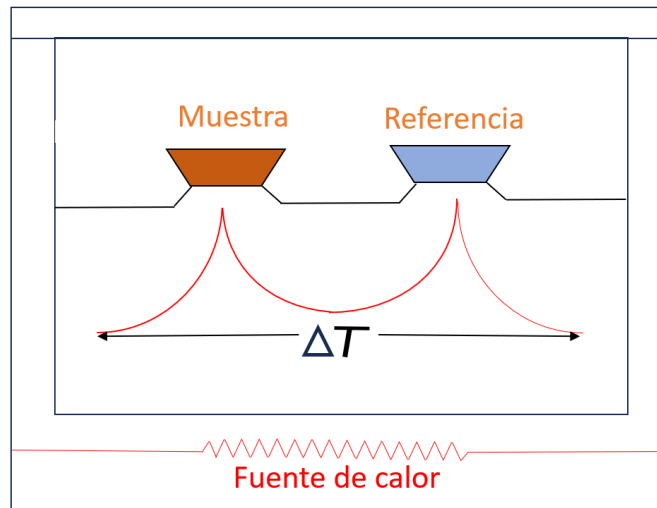


Figura 3. Esquema de los hornos de un dsc de flujo de calor.

El equipo empleado para este trabajo fue un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments Q2000, el cual opera bajo el principio de flujo de calor, con una precisión en temperatura de ± 0.01 K y potencia eléctrica de ± 0.2 μ W. Cuyo sistema de calentamiento puede alcanzar hasta los 823.15 K y su sistema de enfriamiento una temperatura mínima de 183.15 K. En la figura 4 se muestra el dsc utilizado en esta investigación.



Figura 4. Calorímetro Diferencial de Barrido TA Instruments Q2000.

3.2.3. Calibración en temperatura y flujo de calor.

Antes de utilizar un calorímetro diferencial de barrido es imprescindible realizarle un procedimiento de calibración, el cual consiste en ajustar el equipo de medición para que sus lecturas coincidan con los valores de referencia, ya que esto permite verificar y garantizar que los resultados sean confiables. Dicha calibración se lleva a cabo midiendo la cantidad de energía de respuesta que tiene el equipo.

El calorímetro diferencial de barrido se calibra ajustando los parámetros de temperatura y flujo de calor. Para ello se usan materiales de referencia que cumplen con los siguientes requisitos [21]:

- Ser de fácil obtención en su estado puro.
- Contar con alta estabilidad.
- Accesible y fácil a la manipulación.

Entre los más utilizados para la calibración de calorímetros modernos se encuentran los presentados en la tabla 2.

Tabla 2. Materiales de referencia para calibración de DSC.

Nombre	Tipo	$\frac{M}{g \cdot mol^{-1}}$	$\frac{T_{fus}}{K}$	$\frac{\Delta_{fus}h}{J \cdot g^{-1}}$	Referencia
Indio	Primario	114.818	429.75	28.6	[21]
Ciclohexano	Primario	84.161	279.81	79.8	[21]
Estaño	Primario	118.710	505.08	60.4	[21]
Galio	Secundario	69.723	302.91	79.9	[21]
Adamantano	Secundario	136.24	208.72	24.05	[22]

M : Masa molar.

T_{fus} : Temperatura de fusión.

$\Delta_{fus}h$: Entalpía de fusión específica.

Es importante tener en consideración que las condiciones experimentales de la calibración y la medición deben coincidir tanto como sea posible en dos aspectos importantes:

1. La temperatura a la que se vayan a realizar los experimentos.
2. El entorno del experimento, tomando en cuenta el intervalo de temperatura.

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

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

Donde:

A_c : Es el área bajo la curva (J) del termograma obtenido para el material de referencia.

n : Es la cantidad de sustancia del material de referencia (mol).

$\Delta_{fus}H$: Es la entalpía de fusión del material de referencia ($J \cdot mol^{-1}$) cuyo valor ya está reportado en la literatura.

k : Es la constante de calibración y ésta es adimensional.

La confiabilidad del equipo depende fundamentalmente de la repetibilidad de esta constante cuando es utilizada a diferentes velocidades de calentamiento, intensidades o variación en los parámetros del equipo [23].

3.2.4. Determinación de pureza por DSC.

La determinación del punto de fusión mediante calorimetría diferencial de barrido ha sido muy utilizada como método de evaluación del grado de pureza de compuestos en estado sólido y líquido [24], en virtud de que se ha observado que las impurezas en una muestra reducen su temperatura de fusión respecto a la temperatura de fusión del compuesto en su estado puro, tal como se observa en la figura 5.

Los materiales en estudio no deben tener una pureza inferior al 97% para ser analizados, ya que tenerlos por debajo de ese nivel vuelve los resultados poco confiables [25].

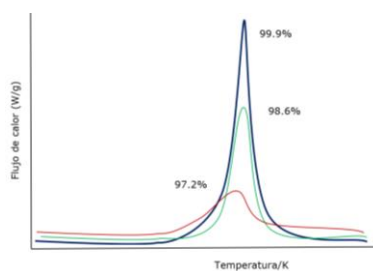


Figura 5. Gráficos de DSC para el ácido benzoico a diferentes temperaturas.

Otra de las restricciones que tiene esta técnica para la determinación de pureza, es que no puede ser utilizada bajo las siguientes condiciones [26]:

- Que el compuesto se descomponga antes o inmediatamente después de la fusión.
- Cuando las impurezas son solubles en la fase líquida del componente principal.
- Cuando existen otros eventos cerca del punto de fusión, tal como volatilización y transiciones polimórficas.

3.2.5. Aspectos importantes para un experimento de DSC.

Como ocurre en cualquier estudio termoquímico, garantizar las condiciones óptimas para la medición es imprescindible, por lo que el correcto manejo de la muestra debe cumplir con una serie de criterios. En la tabla 3 se especifican cada uno de ellos y su justificación.

Tabla 3. Justificación de criterios para el correcto manejo de muestras en un dsc.

Criterio	Justificación
El tamaño de la muestra debe estar en un intervalo de 1-3 mg.	Para minimizar los gradientes de temperatura dentro de la muestra.
El analito debe ser distribuido uniformemente en una capa fina sobre la base de la celda.	Para asegurar un buen contacto entre el analito y la base de la celda.
La celda debe tener un fondo perfectamente plano.	Para garantizar que exista una buena transferencia de calor entre la muestra y el sensor del portamuestras.

El cálculo de pureza por DSC utiliza el modelo propuesto por van 't Hoff, cuyo método puede ser aplicable solo si la impureza está en un intervalo de 95 y 99.99 % molar [27].

Es posible calcular la temperatura de fusión de una muestra con base en la ecuación de van 't Hoff (ecuación 2).

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \left(\frac{x_B^* R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}} \right) \frac{1}{F} \quad (2)$$

Donde:

T_{fus} : Es la temperatura durante la fusión.

T_{fus}^* : Es el punto de fusión del componente puro A (componente principal).

x_B^* : Es la fracción molar del componente B (impurezas) en la fase líquida.

R : Es la constante molar de los gases (8.314 J/mol·K).

$\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}$: Es la entalpía de fusión molar del componente principal.

F : Fracción fundida.

Una vez que se realiza un experimento de DSC se obtiene un termograma como el de la figura 6.

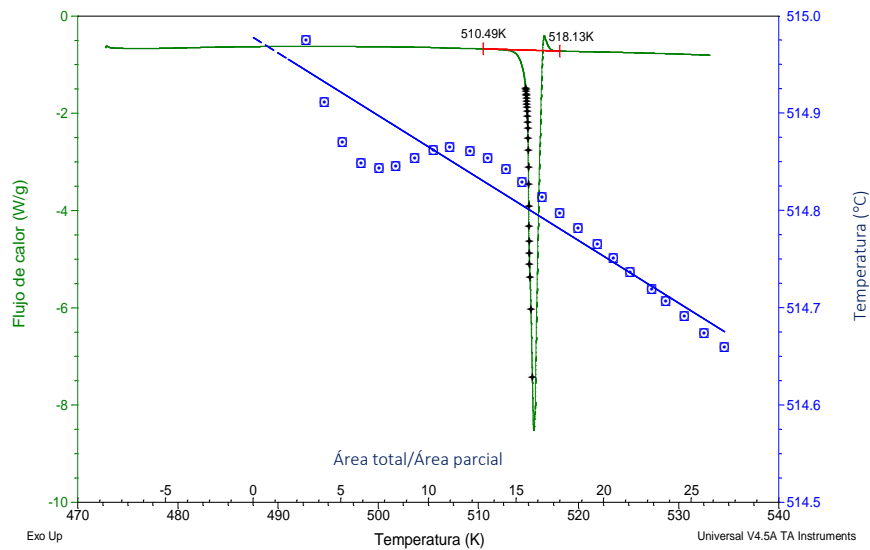


Figura 6. Termograma obtenido de un experimento de DSC.

Donde:

Eje y, verde: Es el flujo de calor que suministra el equipo.

Eje x, inferior: Es la temperatura a la que se programó el experimento.

Eje y, azul: Es la temperatura a la que se calcularon las fracciones fundidas.

Eje x, posterior: Es la fracción fundida.

Al graficar los valores del inverso de la fracción fundida contra la temperatura a la que se calcula dicha fracción, se obtiene una línea recta tal como en la figura 7, donde al comparar la ecuación de van 't Hoff con la de la ecuación de línea recta ($y = mx + b$), se observa que existe una gran similitud.

Donde:

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \left(\frac{x_B^* R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}} \right) \frac{1}{F} \quad (2)$$

Indica que la pendiente de la recta será negativa

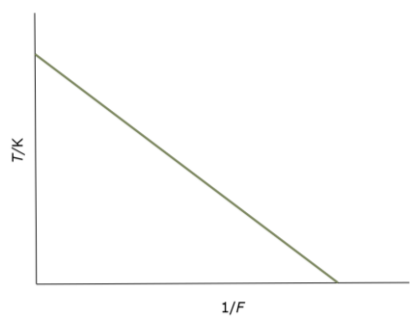


Figura 7. Gráfico de T vs 1/F.

Con lo que se pueden calcular cada uno de los términos de la ecuación de van 't Hoff. La intersección es la temperatura de fusión del compuesto puro (T_{fus}^*), los datos de los ejes x y y son la temperatura de fusión del compuesto (T_{fus}) y el inverso de la fracción fundida ($\frac{1}{F}$) respectivamente, la entalpía de fusión molar ($\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}$) es el área total del pico de fusión, R es la constante de los gases y despejando, se calcula la fracción molar de la impureza del compuesto (x_B^*).

3.3 Termogravimetría (TGA).

Con el análisis termogravimétrico se puede determinar el cambio en la masa de una muestra en función del tiempo o la temperatura cuando es estudiada en un calentamiento o enfriamiento controlado. Este tipo de análisis proporciona información relacionada con ciertos fenómenos físicos y químicos [28].

Tabla 4. Principales usos térmicos de la termogravimetría.

Fenómenos físicos	Fenómenos químicos
Absorción	Descomposición
Adsorción	Oxidación
Desorción	Reducción
Vaporización	
Sublimación	

En la tabla 4, se observan muchos eventos térmicos que pueden provocar cambios en la masa de una muestra cuando esta es estudiada bajo ciertas condiciones de temperatura. Sin embargo, no todos los cambios térmicos influyen en dicho cambio de masa, tal es el caso de la fusión y la cristalización, los cuales no pueden ser estudiados mediante termogravimetría. Es importante reconocer no solo que hay fenómenos que no pueden estudiarse a través de esta técnica, sino que además existen factores que influyen en el cambio de masa del analito durante un experimento. Entre los que se encuentran [29]:

- El aspecto físico del analito.
- El volumen y peso de la muestra.
- La apariencia y naturaleza del crisol.
- La velocidad de calentamiento o enfriamiento.
- Las condiciones atmosféricas a las que se realice el experimento.
- La presión a la que se encuentra la atmósfera en la cámara de la muestra durante el experimento.

3.3.1. Clasificación de métodos en TGA.

Las curvas térmicas o perfiles termogravimétricos son representaciones gráficas del cambio de masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo, son únicos para cada compuesto [30] y se clasifican en dos tipos:

a) Método dinámico:

En el método dinámico, la temperatura de la muestra aumenta de manera continua a una velocidad de calentamiento específica. Por lo que, la masa varía con respecto a la temperatura. En la figura 8 se muestra un perfil termogravimétrico obtenido por el método dinámico.

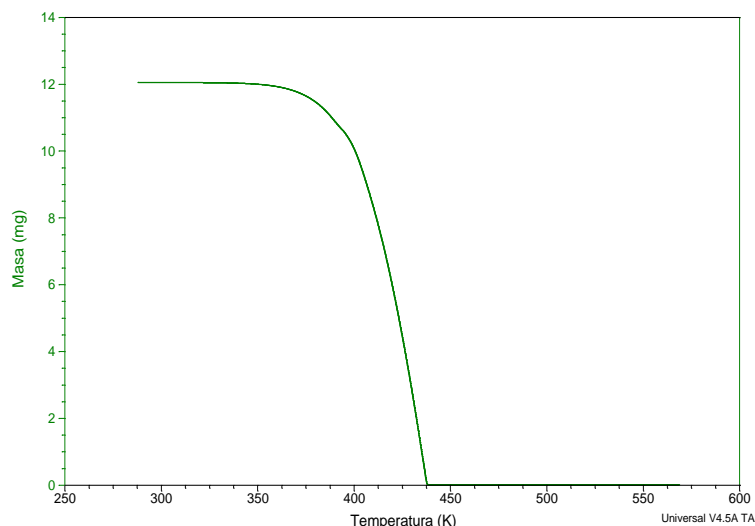


Figura 8. Ejemplo de un termograma para un experimento de TGA dinámico.

Donde se observa en el eje y la masa del compuesto en miligramos y en el eje x la temperatura a la que se llevó a cabo el experimento en Kelvin, es decir, el perfil termogravimétrico para el método dinámico representa la cantidad de masa que se tiene del compuesto a las diferentes temperaturas a las que es expuesto.

b) Método estático o isotérmico:

Cuando se registra el cambio de masa en función del tiempo a una temperatura constante se habla de un método isotérmico y este consiste en registrar el cambio de masa que se produce en el analito, como se muestra en la figura 9.

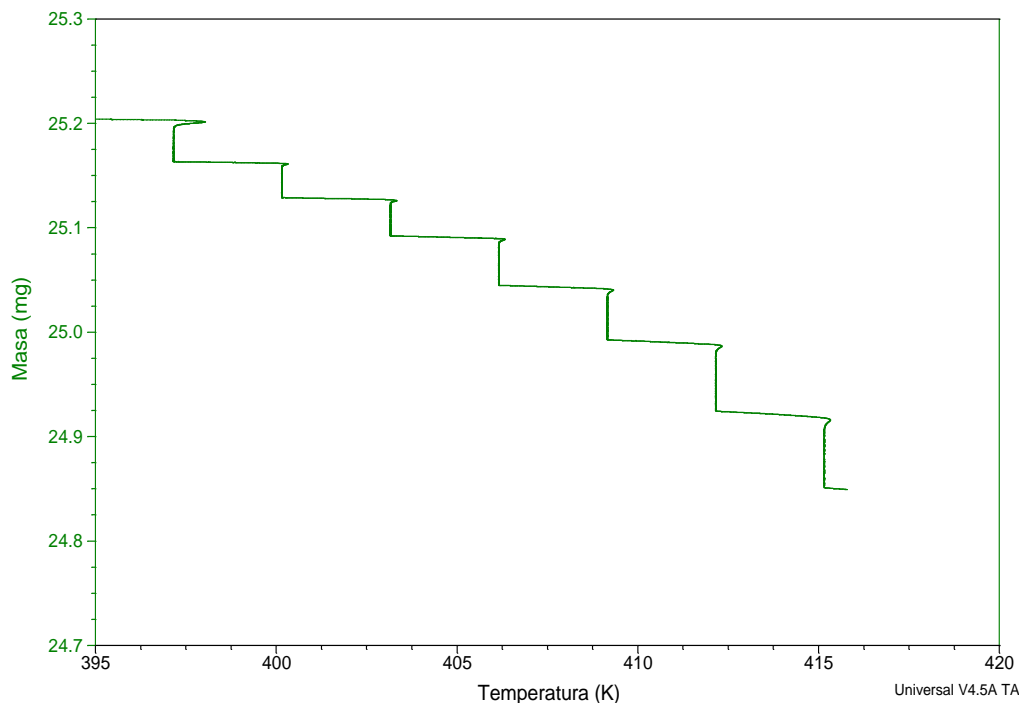


Figura 9. Representación de un experimento de TGA isotérmico.

En el termograma las líneas verticales representan cada una de las etapas isotérmicas, mientras que las líneas horizontales muestran las etapas de calentamiento a las que fue estudiada la muestra.

3.3.2. Determinación de entalpía de sublimación por TGA.

Del equipo de termogravimetría se obtienen los valores de la derivada de la masa con respecto al tiempo y la temperatura. Por lo que es posible aplicar la ecuación 3 que es la combinación de las ecuaciones de Lagmuir y de Clausius-Clapeyron.

$$\ln \left(\frac{dm}{dt} \cdot T \right) = B - \frac{\Delta_{cr}^g H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

Donde:

$\frac{dm}{dt}$: Tasa de pérdida de masa.

B : Constante que involucra (masa molar, área de la celda, R , n).

$\Delta_{cr}^g H_m$: Entalpía de sublimación.

R : Es la constante molar de los gases (8.314 J/mol·K).

T : Temperatura.

Cuya ecuación tiene forma de la ecuación de la línea recta.

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = B - \frac{\Delta_{cr}^g H_m}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

\uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow
 y b m x

Indica que la pendiente de la recta será negativa

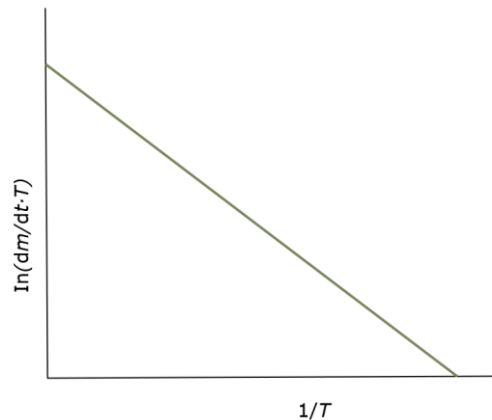


Figura 10: Gráfico de $\ln(dm/dt \cdot T)$ vs $1/T$.

Al graficar el inverso de la temperatura contra el logaritmo de la pérdida de masa por la temperatura y realizar una regresión lineal, se obtiene una gráfica donde la pendiente de la línea recta es negativa, en la que x es el inverso de la temperatura, y es el logaritmo de la pérdida de masa por la temperatura, b es la intersección, que representa una constante y m la pendiente, cuyo valor engloba tanto a la entalpía molar como a la constante molar de los gases, lo que permite que mediante una multiplicación se pueda conocer el valor de la entalpía molar.

3.3.3. Partes de un equipo de termogravimetría (tga).

La termobalanza es el elemento más importante de un tga, ya que consta de una excelente precisión y exactitud [31] y se compone de 6 elementos principales [31]:

1. Microbalanza electrónica:

El principal objetivo de la microbalanza es registrar los cambios asociados a la masa de una muestra. Y es el componente más importante de la termobalanza, por lo que debe contar con una serie de características especiales:

- El cambio en la masa de una muestra debe ser reproducible y calculado con precisión bajo diferentes temperaturas y condiciones atmosféricas.
- Los cambios de masa deben ser registrados de manera instantánea mediante señales electrónicas.
- La termobalanza debe poseer un alto rango de estabilidad mecánica y eléctrica y no debe verse afectada por vibraciones.

2. Portamuestras:

La muestra que se busca analizar es depositada en un portamuestras (también llamado crisol), el cual va unido al brazo de pesaje de la microbalanza.

Los crisoles están hechos de distintas figuras, tamaños y materiales, dependiendo tanto del tipo de muestra que se va a analizar como de las condiciones a las que vaya a ser sometido.

El portamuestras que se elija, debe cumplir con dos características importantes:

- Debe tener una estabilidad térmica de 373.15 K por encima del compuesto que se vaya a estudiar.
- Es necesario que la transferencia de calor sea eficiente y uniforme.

La forma que tenga el crisol va a depender del tipo de compuesto que se estudie, para muestras en polvo normalmente se utilizan crisoles planos, mientras que para líquidos se utilizan crisoles con paredes, como se muestran en la figura 11. Entre los materiales más utilizados se encuentran el platino, aluminio y cuarzo.

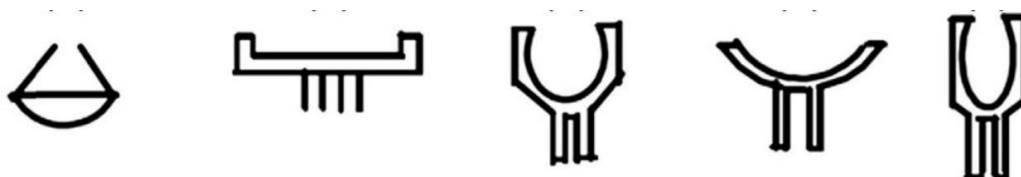


Figura 11. Distintos tipos de crisoles utilizados en tga según su forma.

3. Horno:

La temperatura que registra el horno es la temperatura a la que se encuentra tanto la muestra como el crisol, por lo que el horno debe estar diseñado para soportar altas temperaturas y a su vez conseguir que la velocidad de calentamiento sea lineal y que no existan interacciones magnéticas entre el analito y la atmósfera del equipo.

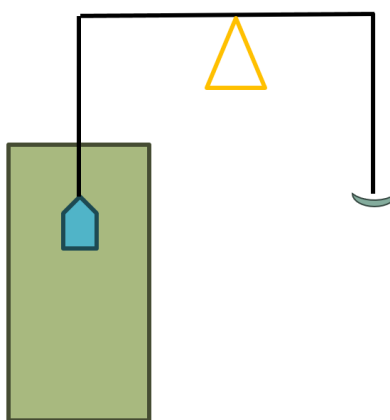


Figura 12. Ejemplo de un horno en TGA.

4. Termopar:

Para monitorear de manera precisa los cambios de temperatura se utiliza un sensor, mejor conocido como termopar. Este va a depender de las condiciones a la que vaya a ser expuesto. Es decir, para temperaturas menores a 1373.15 K el termopar está hecho de aleaciones de aluminio, cromel y alumel. Mientras que para temperaturas superiores a esa, se fabrican de platino y tungsteno.

Para obtener una medición precisa, la posición del termopar juega un papel importante. Existen 3 posiciones posibles en las que puede ser colocado:

- a) Que el termopar no esté en contacto directo con la muestra.
- b) Que el termopar esté por debajo del crisol y que se encuentre en contacto con él.
- c) Que el termopar esté en contacto tanto con la muestra como con el crisol.

5. Programador de temperatura:

Para controlar la velocidad de calentamiento a la que se somete un experimento, se utiliza un programador de temperatura, el cual registra dicha velocidad de calentamiento en Kelvin o grados Celsius por minuto, cuando la temperatura va aumentando durante el análisis.

6. Registrador:

Es la unidad de registro de datos que proporciona la información de salida del horno y la balanza. Mediante el cual un software preinstalado y un microprocesador trazan las múltiples curvas de pérdida de masa del compuesto en función de la temperatura o el tiempo.

El equipo empleado para este trabajo fue un analizador termogravimétrico TA Instruments Q500 como el que se muestra en la figura 13, el cual opera con una precisión de $\pm 0.1 \mu\text{g}$ y una capacidad máxima de 1 g. De cada brazo de la balanza está suspendida una celda de platino con un diámetro, altura y volumen de 9.60 mm, una, 1.50 mm y 100 μl respectivamente, una de las celdas se encuentra dentro de la cámara aislada de la termobalanza, rodeada de una atmósfera de nitrógeno y la otra celda que corresponde a la muestra, está ubicada dentro de un horno de cerámica, el cual funciona como fuente de calor capaz de ser utilizado desde temperatura ambiente hasta los 1273.15 K, misma temperatura que es medida por un termopar con una precisión de $\pm 0.1 \text{ K}$ que se encuentra a 0.5 cm por encima de la muestra, en el horno además se pueden aplicar velocidades de calentamiento que pueden ir desde $0.01 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $100 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Alrededor del horno también se encuentra un intercambiador de calor capaz de lograr rápidos enfriamientos.

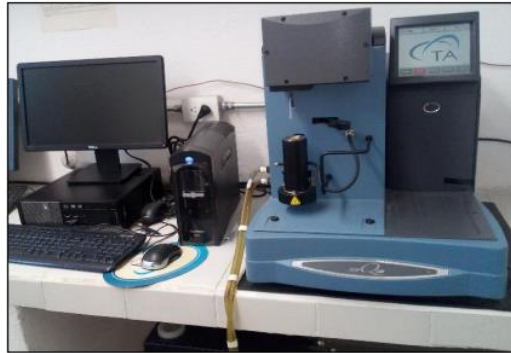


Figura 13. Analizador termogravimétrico TA Instruments Q500.

3.3.4. Calibración en masa y temperatura.

a) Masa.

La calibración en masa consiste en colocar sobre el brazo de la microbalanza dos pesas certificadas de peso conocido. Esto con la finalidad de observar si existe una correcta linealidad de masa respecto a distintos cambios de temperatura, pues al estar en estado sólido y con un peso de valor certificado, se esperaría ver en el perfil termogravimétrico una línea completamente recta, donde el peso es constante en todo momento, independientemente del incremento de temperatura.

b) Temperatura.

El punto o temperatura de Curie es la temperatura a la cual un material ferromagnético pierde su magnetismo y se comporta como un material paramagnético. Para llevar a cabo la calibración en temperatura de un tga se utiliza el punto de Curie de materiales ferromagnéticos. El proceso consiste en colocar los materiales ferromagnéticos en el crisol e introducirlos dentro del horno del equipo al cual posteriormente se le coloca un imán en la parte de abajo, como se muestra en la figura 14. Lo que hace que la masa que registra la microbalanza sea la suma de la masa real y la masa magnética del material. Una vez que la muestra es calentada hasta alcanzar su temperatura de Curie, la masa magnética disminuye a cero, lo que la termobalanza registra como una aparente una pérdida de masa [32].

Los materiales más utilizados para calibración por temperatura en termogravimetría son el alumel y el níquel, cuya temperatura de Curie es a 425.75 K y 631.35 K respectivamente [33].

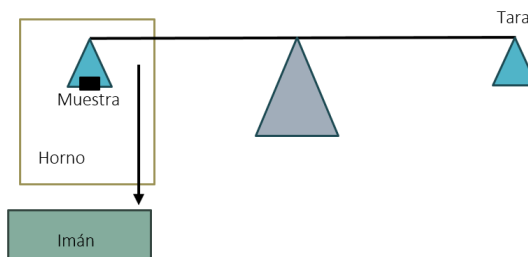


Figura 14. Ejemplo de calibración en temperatura de TGA.

3.4. Calorimetría de Combustión.

La calorimetría de combustión es una técnica utilizada para determinar la cantidad de energía liberada al quemar un compuesto orgánico en una atmósfera de oxígeno. Donde al llevarse a cabo la reacción, se obtienen como productos dióxido de carbono gaseoso y agua líquida. La calorimetría de combustión es la técnica experimental más eficaz para calcular la entalpía de formación ($\Delta_f H$) de compuestos orgánicos [34] [35]. Y el instrumento que mide este cambio de energía se conoce como calorímetro de combustión.

3.4.1. Tipos de calorímetros de combustión.

a) Calorímetro de combustión isoperibólico:

En este equipo la parte interna del calorímetro está rodeada por una chaqueta de madera en la que hay agua fluyendo a una temperatura constante, mientras que la temperatura de la bomba y la cubeta aumentan a medida que se libera calor. En la figura 15 se muestran las partes de un calorímetro isoperibólico.

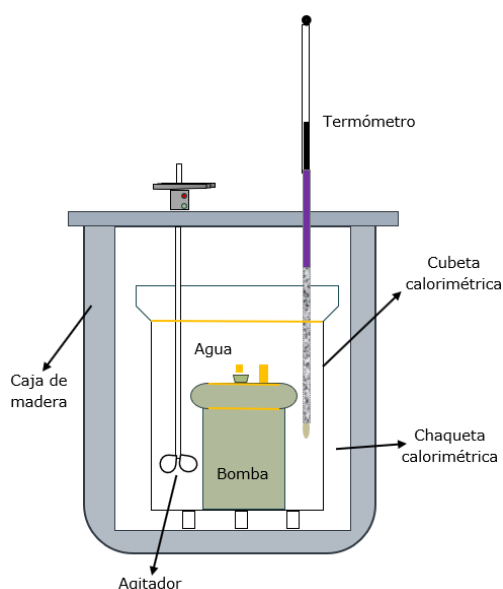


Figura 15. Ejemplo de un calorímetro isoperibólico.

b) Calorímetro de combustión adiabático:

Este calorímetro está basado en un caso ideal, en el cual no hay intercambio de energía entre el calorímetro y sus alrededores (chaqueta), es decir, que la temperatura tanto del calorímetro como de la muestra son iguales durante el experimento. Sin embargo, la falta de control de variables de los alrededores, influyen en la materialización de este modelo, por lo que en la práctica ningún calorímetro es adiabático. En la figura 16 se ejemplifica cómo es un calorímetro adiabático.

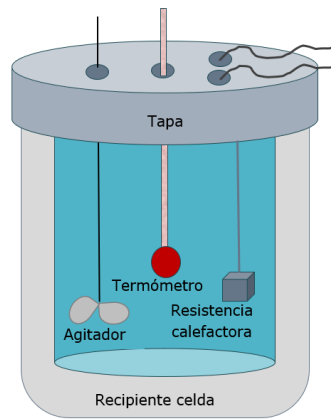


Figura 16. Partes de un calorímetro adiabático.

El equipo empleado para este trabajo fue un calorímetro isoperibólico con bomba estática como el que se muestra en la figura 17. La bomba calorimétrica fue del modelo 1108 Parr Instrument Company de acero inoxidable con un volumen interno de 0.345 dm³. La chaqueta del calorímetro está hecha de madera y recubierta de poliuretano para controlar la fuga térmica y temperatura del agua que circula dentro de la chaqueta.

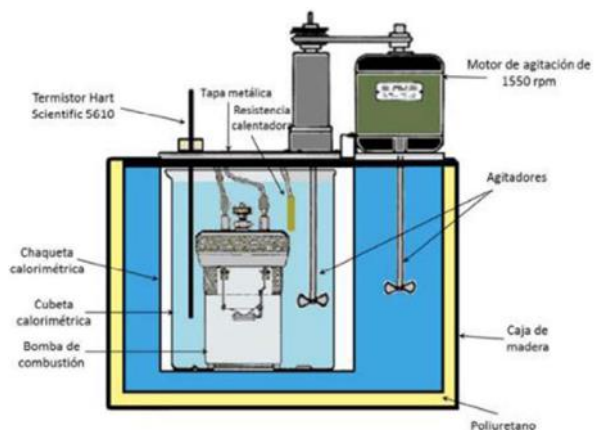


Figura 17. Calorímetro isoperibólico de bomba estática.

3.4.2. Calibración de un calorímetro de combustión.

La forma más común de calibrar un equipo de calorimetría de combustión es mediante el uso de un material de referencia certificado cuyo calor de combustión es bien conocido, lo que permite que al llevar a cabo su reacción de oxidación se pueda determinar el equivalente calorimétrico del equipo. El material de referencia más utilizado en calorimetría de combustión es el ácido benzoico [36].

El calorímetro de combustión utilizado para este trabajo fue calibrado con ácido benzoico en una investigación previa [37], donde se obtuvo el siguiente valor:

$$\langle \varepsilon(\text{calor})(298.15 \text{ K}) \rangle > \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 10.1084 \pm 0.0008$$

3.4.3. Partes y funcionamiento de un calorímetro.

Un sistema calorimétrico está constituido por dos apartados:

- 1) Un contenedor cerrado de paredes gruesas de acero inoxidable, conocido como bomba de combustión, la cual contiene una doble válvula por la que se agrega oxígeno para llevar a cabo la reacción de combustión a partir de la ignición de la muestra.
- 2) Una chaqueta metálica que está aislada al exterior mediante un recubrimiento de poliuretano y una caja de madera que contiene agua a temperatura constante y agitación continua, la cual sirve para minimizar la transferencia de energía con los alrededores.

En la figura 18 se representan las principales partes que constituyen un calorímetro isoperibólico.

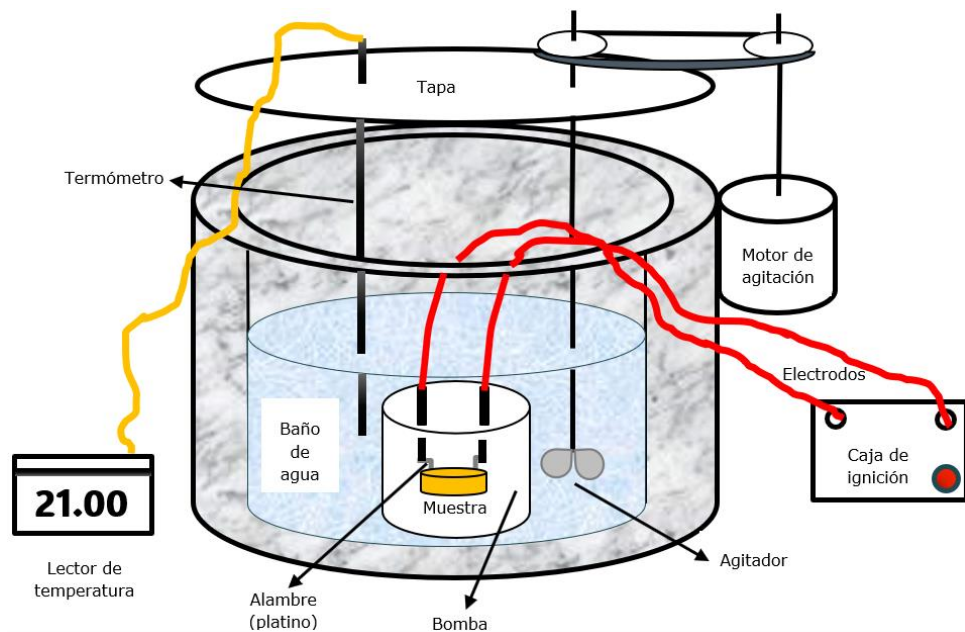


Figura 18. Esquema de las principales partes de un calorímetro.

3.4.4. Termograma del experimento.

Cuando se realiza un experimento de combustión en un calorímetro isoperibólico, la energía que se libera al llevarse a cabo la reacción de combustión permite que el agua que rodea a la bomba incremente su temperatura. Con lo que se obtiene un gráfico de la temperatura en función del tiempo, conocido como termograma de combustión, como el que se muestra en la figura 19.

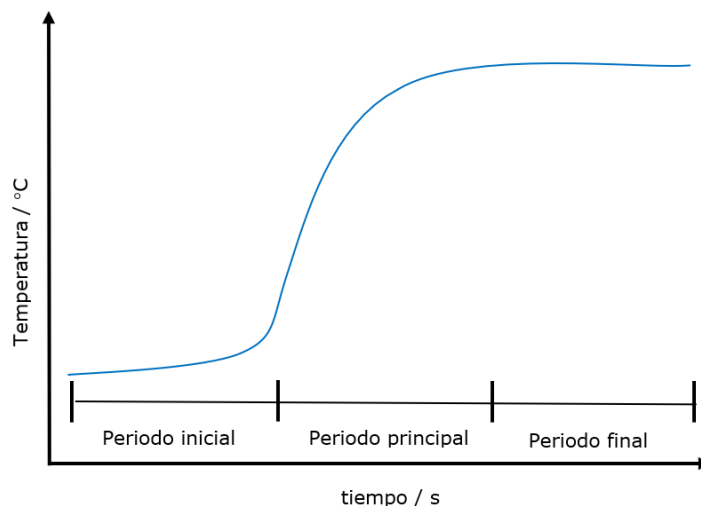


Figura 19. Termograma de combustión de un experimento en calorímetro isoperibólico.

La gráfica del experimento de combustión se divide en tres partes:

1. Periodo inicial:

Debido a la agitación, al autocalentamiento del sensor y a la fuga térmica hay un incremento de temperatura durante el experimento, es decir, existe una transferencia de energía entre el calorímetro y sus alrededores.

2. Periodo principal o de reacción:

En este periodo el incremento de temperatura se debe a la reacción de combustión dentro de la bomba y a los factores que influyen tanto en el periodo inicial como el final.

3. Periodo final:

El aumento de temperatura durante este periodo se debe a las mismas razones que el periodo inicial, con la diferencia de que la pendiente para este periodo es menor, ya que la diferencia que hay entre la temperatura al interior del calorímetro y la temperatura de la chaqueta también es menor que en el periodo inicial.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido.

Antes de iniciar con el estudio de cada uno de los compuestos es importante conocer el grado de pureza con el que vienen de fábrica, de manera que haciendo uso de la Calorimetría Diferencia de Barrido se realizaron los estudios preliminares de las muestras.

Para definir los parámetros experimentales, fue necesario examinar cada uno de los compuestos para observar su comportamiento térmico, por lo que los dos compuestos en estudio fueron analizados mediante una prueba inicial, donde se calentaron de temperatura ambiente hasta antes de su temperatura de fusión. El procedimiento que se llevó a cabo fue:

Preparar una muestra de cada compuesto de entre 1 mg a 5 mg, la cual fue medida en una balanza marca Mettler Toledo modelo UMX2 (precisión $\pm 0.1 \mu\text{g}$) en una celda de aluminio que posteriormente fue sellada herméticamente. Ésta se colocó en el portaceldas de muestra del equipo de DSC, mientras que en el portaceldas de referencia se dispuso una celda del mismo tipo, pero vacía.

Se cerró el horno y se inició el método de calentamiento, el cual consistió en calentar la muestra de difeniltiourea de 393.15 K hasta 443.15 K a una velocidad de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, mientras que para la difenilurea se aplicó un calentamiento de 473.15 K a 534.15 K y una velocidad de calentamiento de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

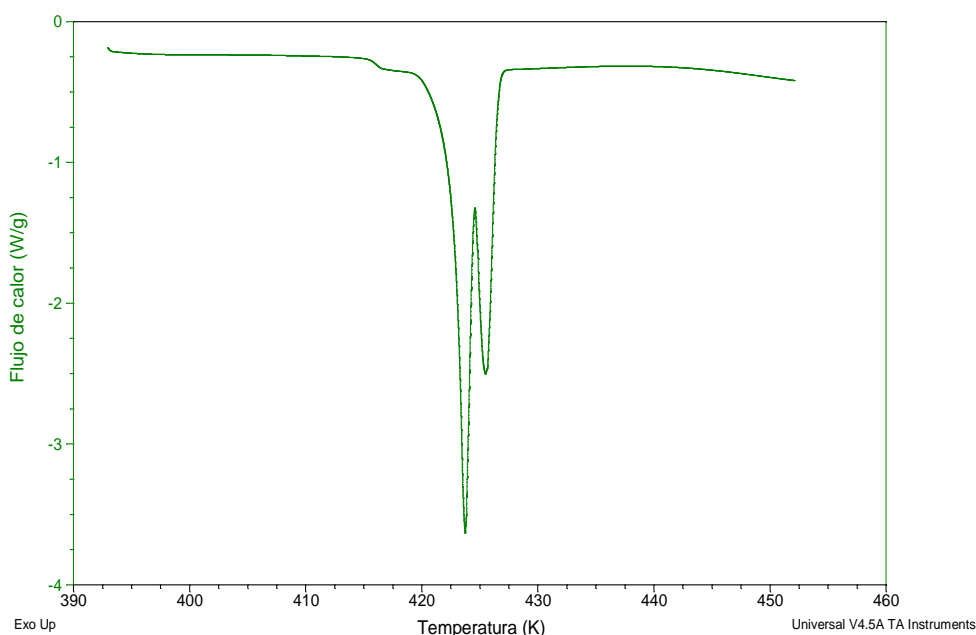


Figura 20. Termograma obtenido de la difeniltiourea proveniente de fábrica.

En la figura 20 se muestra el termograma obtenido para la difeniltiourea durante el análisis preliminar, en la figura se observan dos picos, lo que indica que uno de ellos podría ser impureza, por lo que fue necesario purificar el compuesto por medio de cuatro recristalizaciones sucesivas con una mezcla de disolventes etanol-agua en proporción 3:1.

4.2 Termogravimetría.

Para analizar una muestra mediante termogravimetría existen dos métodos, el dinámico y el isotérmico. El que se utilizó en este trabajo fue el método isotérmico, el cual consiste en registrar el cambio de masa en función del tiempo a una temperatura constante. El método empleado se describe a continuación:

Una celda de platino se expuso a fuego directo durante 3 minutos, la celda fue colocada en el portaceldas y tarada. Se colocaron entonces entre 20 y 30 mg de compuesto de difeniltiourea y difenilurea respectivamente, tratando de distribuir lo más uniformemente posible el material con el objetivo de disminuir errores en las mediciones de pérdida de masa y que los cinco experimentos realizados fueran reproducibles. Finalmente, las etapas isotérmicas que se aplicaron y la duración de cada una se muestran en la tabla 5. La velocidad de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la primera isoterma fue de 5 K/min y la velocidad de calentamiento entre cada etapa isotérmica fue de 1 K/min.

Tabla 5. Parámetros instrumentales para las mediciones realizadas con el equipo TGA.

difeniltiourea	difenilurea
Velocidad de calentamiento: 5 K/min a 397.15 K Isoterma: 60 minutos	Velocidad de calentamiento: 5 K/min a 418.15 K Isoterma: 60 minutos
Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 400.15 K Isoterma: 60 minutos	Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 421.15 K Isoterma: 60 minutos
Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 403.15 K Isoterma: 50 minutos	Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 424.15 K Isoterma: 50 minutos
Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 406.15 K Isoterma: 50 minutos	Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 427.15 K Isoterma: 50 minutos
Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 409.15 K Isoterma: 40 minutos	Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 430.15 K Isoterma: 50 minutos
Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 412.15 K Isoterma: 40 minutos	Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 433.15 K Isoterma: 40 minutos
Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 415.15 K Isoterma: 30 minutos	Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 436.15 K Isoterma: 40 minutos
Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 416.15 K	Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 439.15 K Isoterma: 30 minutos
	Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 442.15 K Isoterma: 30 minutos
	Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 445.15 K Isoterma: 20 minutos
	Velocidad de calentamiento: 1 K/min a 446.15 K

4.3 Calorimetría de Combustión

En este trabajo se utilizó un calorímetro isoperibólico de combustión calibrado en un trabajo anterior cuyo equivalente calorimétrico es $10.1084 \pm 0.0008 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ [37].

Los experimentos de combustión de la difenilurea se realizaron mediante el siguiente procedimiento:

1. El crisol de la bomba y 5 cm de hilo de platino se expusieron a fuego directo para eliminar cualquier rastro de humedad o residuo sólido.
2. Con ayuda de un empastillador como el de la figura 21, se prensaron aproximadamente 0.65 g de compuesto.

Es importante mencionar que, durante los experimentos de prueba, se observó que, al llevar a cabo la reacción de combustión, ésta no se realizaba de manera completa, lo que ocasionaba la presencia de hollín en el interior de la bomba, por lo que fue necesario utilizar bolsitas de polietileno como material auxiliar en las cuales se colocaron las pastillas para lograr la combustión completa de la difenilurea.



Figura 21. Empastillador.

3. Con una balanza Sartorius ME 215S, como la de la figura 22, se determinaron las masas de cada uno de los materiales que participan en el proceso de combustión: los hilos de platino y algodón, el crisol y la pastilla de compuesto dentro de la bolsa de polietileno.



Figura 22. Balanza Sartorius ME 215S.

4. Para ensamblar la bomba calorimétrica se colocó el hilo de platino en los electrodos del cabezal de la bomba para cerrar el circuito y se utilizó hilo de algodón como mecha, asegurando que la pastilla dentro del crisol fuera tocada por el hilo de algodón.
5. Se colocó 1 cm³ de agua desionizada en el interior de la bomba.
6. Se purgó el interior de la bomba con oxígeno del 99.999 % de pureza a través de la válvula de entrada y durante 5 minutos se dejó que fluyera por la válvula de salida, como se observa en la figura 23. Luego, se llenó el interior de la bomba hasta alcanzar 30 atm.



Figura 23. Conexión de bomba de oxígeno a la bomba calorimétrica.

7. Se cerró la bomba calorimétrica, como se observa en la figura 24, y se colocó dentro de una cubeta calorimétrica. En una balanza Sartorius BP 12000 S se pesaron 2000 g de agua destilada a 21 °C y fue agregada a la cubeta calorimétrica.
8. La cubeta se colocó dentro de la chaqueta calorimétrica por la que pasa constantemente agua, bombeada por un equipo LAUDA serie RC 20 CS marca Brinkmann como el que se muestra en la figura 24. El cual además de recircular el agua de la chaqueta calorimétrica se encarga de mantenerla a una temperatura constante de 298.15 K.



Figura 24. Recirculador y termostato de la chaqueta calorimétrica.

9. Se conectaron a la bomba, el agitador, la resistencia y la unidad de ignición. Se sumergió un termistor en el agua que rodeaba la bomba, se encendió el regulador y se dejó en un periodo de estabilización durante 30 minutos.
10. Transcurrida la estabilización, se comenzaron a registrar los datos de temperatura. Y en la lectura 60 (último punto del periodo inicial) se le suministró energía al sistema mediante la unidad de ignición, para iniciar la reacción de combustión, cuyo incremento de temperatura se observa en el periodo principal del termograma de combustión. Una vez que se llegó a la lectura 180 se dio por finalizado el experimento.

11. Con agua destilada se enjuagó el interior de la bomba y se transfirió a un matraz de 100 cm³, el cual fue aforado con agua destilada.
12. La acidez se determinó volumétricamente por titulación con una disolución de hidróxido de sodio (previamente estandarizada) a una concentración de 0.0053594 M.
13. Finalmente, con un análisis del termograma de combustión que se obtuvo, se calculó el incremento de temperatura corregido y se obtuvo la energía de combustión del compuesto con la ecuación 3.

$$\Delta_{cu^o} \text{ compuesto} = \frac{\Delta_{IBP}U - m\Delta_{cu^o}(\text{algodón y polietileno}) + \Delta_{dec}U(\text{HNO}_3) + \Delta_{\Sigma}U}{m(\text{compuesto})} \quad (4)$$

Donde:

Δ_{cu^o} : Energía de combustión específica estándar del compuesto.

$\Delta_{IBP}U$: Energía del proceso isotérmico de la bomba.

m : Masa (algodón, polietileno y compuesto)

$\Delta_{dec}U(\text{HNO}_3)$: Energía de descomposición del ácido nítrico.

$\Delta_{\Sigma}U$: Corrección al estado estándar.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

Los termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido para la difeniltiourea y la difenilurea son los de las figuras 25 y 26.

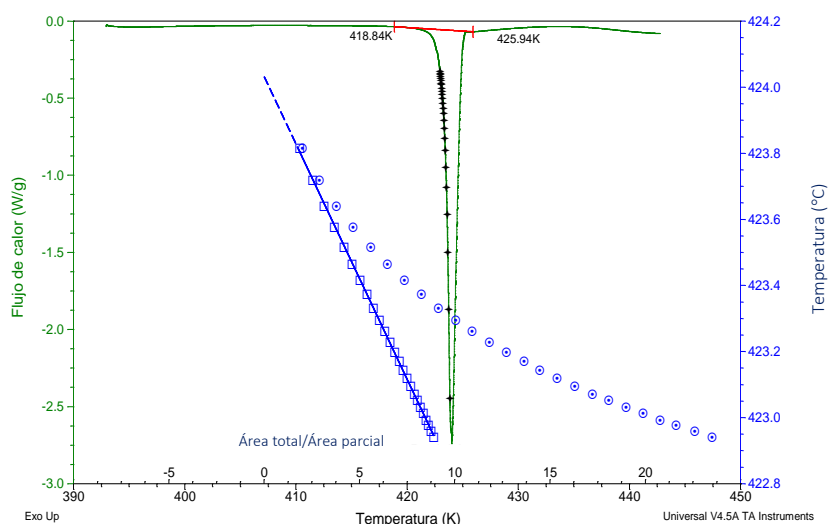


Figura 25. Termograma y resultados obtenidos de la difeniltiourea.

Con la recristalización que se le realizó a la difeniltiourea se logró incrementar su pureza y obtener un solo pico de fusión, correspondiente únicamente a este compuesto.

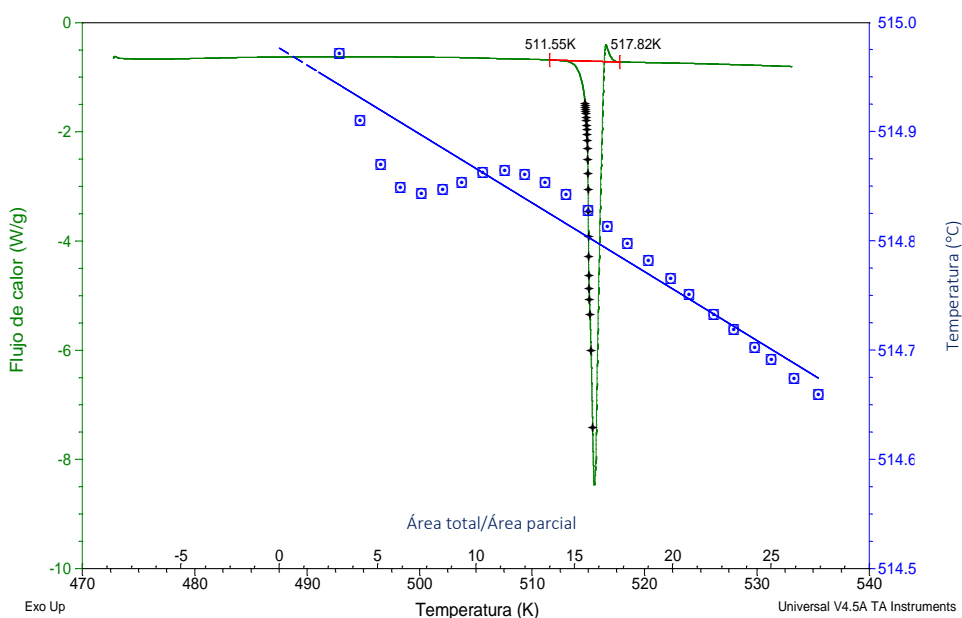


Figura 26. Termograma y resultados obtenidos de la difenilurea.

Para la difenilurea, desde los estudios preliminares se obtuvieron picos delgados y bien definidos como resultado de la alta pureza con la que contaba el compuesto desde fábrica.

En las tablas 6 y 7 se muestra la fracción molar, temperatura de fusión y entalpía de fusión de la difeniltiourea y la difenilurea estudiadas en este trabajo. Estos datos corresponden al promedio de cuatro experimentos, cada uno con su respectiva incertidumbre estándar. Un termograma de DSC de los dos compuestos se muestra en la figura 28.

Tabla 6. Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC de la difeniltiourea.

Experimento	$\frac{m}{\text{mg}}$	x	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	3.3989	0.9987	424.03	43.95
2	2.5947	0.9989	423.98	45.31
3	2.8863	0.9989	424.00	45.26
4	2.9553	0.9989	424.00	45.14
		0.9989 ± 0.0001	424.00 ± 0.01	44.92 ± 0.32

m: Masa del compuesto; *x*: Fracción molar; T_{fus} : Temperatura de fusión; $\Delta_{\text{fus}}H$: Entalpía de fusión.

Tabla 7. Resultados de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión obtenidos por DSC de la difenilurea.

Experimento	$\frac{m}{\text{mg}}$	x	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	2.3470	0.9998	514.97	39.29
2	2.1185	0.9999	514.72	38.53
3	1.7196	0.9999	514.98	39.48
4	2.2365	1.0000	514.25	38.06
		0.9999 ± 0.0001	514.73 ± 0.17	38.84 ± 0.33

m: Masa del compuesto; *x*: Fracción molar; T_{fus} : Temperatura de fusión; $\Delta_{\text{fus}}H$: Entalpía de fusión.

De acuerdo con los datos de las tablas 6 y 7, la difeniltiourea y la difenilurea muestran una pureza mayor al 0.9985, lo que garantiza que las propiedades termoquímicas que se calcularon son las correspondientes al compuesto que se está estudiando.

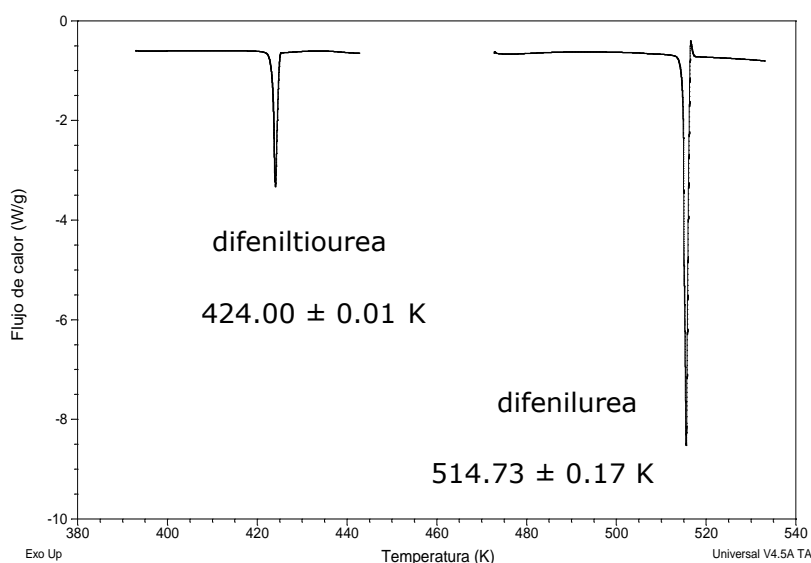


Figura 27. Comparación entre las temperaturas de fusión de los compuestos derivados de la urea.

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

La presencia del átomo de oxígeno en el grupo carbonilo de la difenilurea genera una temperatura de fusión más elevada por 90.73 K con respecto a la difeniltiourea, este incremento se puede atribuir a diferentes factores, entre los que podemos mencionar a la electronegatividad, tamaño del átomo y distancias de enlaces. Por ejemplo, la electronegatividad del oxígeno es 3.5, mientras que la del azufre es de 2.5, lo cual probablemente puede ocasionar mayores fuerzas de atracción de la difenilurea con las moléculas vecinas en la fase sólida; lo que podría confirmarse con el estudio de las estructuras cristalinas obtenidas rayos X, lo que permitiría conocer datos como distancias de enlaces, ángulos de enlaces y distancias entre átomos de moléculas vecinas.

5.2 Termogravimetría

Para la técnica de TGA se optó por usar el régimen isotérmico, pues a diferencia del régimen dinámico, este sí permite que exista una aproximación al punto de fusión debido a que los compuestos en estudio comienzan a descomponerse justo después de éste. A pesar de que hay una dispersión significativa entre los datos que se midieron, se lograron apreciar las pérdidas de masa originadas por la sublimación del compuesto.

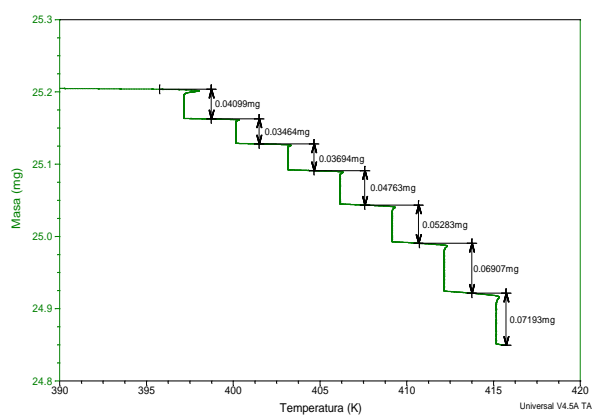


Figura 28. Termograma de masa vs temperatura de difeniltiourea.

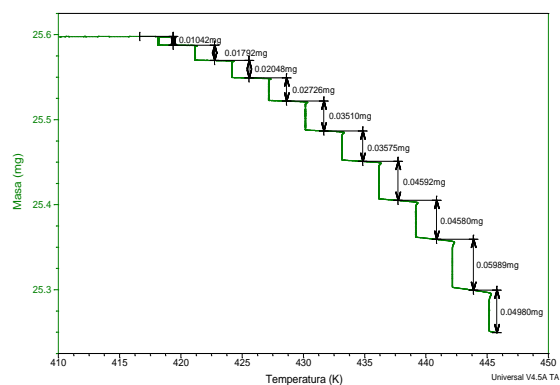


Figura 29. Termograma de masa vs temperatura de difenilurea.

Las figuras 28 y 29 muestran los perfiles termogravimétricos de masa contra temperatura para los experimentos de la difeniltiourea y la difenilurea, donde se muestra que la pérdida de masa promedio para cada compuesto es de 0.04597 mg y 0.03849 mg respectivamente.

Tabla 8. Resultados de los experimentos por termogravimetría para la difeniltiourea.

T [K]	$(dm/dt) \cdot 10^9$ [kg·s ⁻¹]	$(1/T) \cdot 10^3$ [K ⁻¹]	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1			
400.15	0.0100	2.499	-19.337
403.15	0.0128	2.480	-19.082
406.15	0.0169	2.462	-18.797
409.15	0.0224	2.444	-18.508
412.15	0.0288	2.426	-18.249
415.15	0.0411	2.409	-17.886
Serie 2			
400.15	0.0092	2.499	-19.420
403.15	0.0108	2.480	-19.252
406.15	0.0141	2.462	-18.978
409.15	0.0194	2.444	-18.652
412.15	0.0259	2.426	-18.355
415.15	0.0367	2.409	-18.000
Serie 3			
400.15	0.0091	2.499	-19.431
403.15	0.0115	2.480	-19.189
406.15	0.0149	2.462	-18.923
409.15	0.0202	2.444	-18.611
412.15	0.0265	2.426	-18.332
415.15	0.0370	2.409	-17.991
Serie 4			
400.15	0.0096	2.499	-19.377
403.15	0.0115	2.480	-19.189
406.15	0.0151	2.462	-18.910
409.15	0.0201	2.444	-18.616
412.15	0.0271	2.426	-18.310
415.15	0.0386	2.409	-17.949
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 20.307 - 15.876/T; r^2 = 0.9965; \Delta_{\text{sub}}H(407.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 132.0$			
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 20.460 - 15.992/T; r^2 = 0.9879; \Delta_{\text{sub}}H(407.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 133.0$			
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T) = 20.356 - 15.938/T; r^2 = 0.9960; \Delta_{\text{sub}}H(407.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 132.5$			
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T) = 22.605 - 16.854/T; r^2 = 0.9946; \Delta_{\text{sub}}H(407.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 132.4$			
Promedio: $\langle \Delta_{\text{sub}}H(\text{difeniltiourea}, 407.65 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 132.4 \pm 0.2$			

T : Temperatura.

(dm/dt) : Tasa de pérdida de masa.

$1/T$: Inverso de la temperatura.

$\ln(dm/dt \cdot T)$: Logaritmo de la derivada de la pérdida de masa respecto al tiempo por la temperatura.

Tabla 9. Resultados de TGA de la difenilurea.

T [K]	$(dm/dt) \cdot 10^9$ [kg·s ⁻¹]	$(1/T) \cdot 10^3$ [K ⁻¹]	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1			
418.15	0.0042	2.391	-20.160
421.15	0.0050	2.374	-19.979
424.15	0.0067	2.358	-19.679
427.15	0.0088	2.341	-19.399
430.15	0.0115	2.325	-19.125
433.15	0.0147	2.309	-18.872
436.15	0.0184	2.293	-18.641
439.15	0.0241	2.277	-18.364
442.15	0.0306	2.262	-18.118
445.15	0.0395	2.246	-17.856
Serie 2			
418.15	0.0031	2.391	-20.464
421.15	0.0045	2.374	-20.084
424.15	0.0062	2.358	-19.756
427.15	0.0082	2.341	-19.470
430.15	0.0109	2.325	-19.178
433.15	0.0139	2.309	-18.928
436.15	0.0175	2.293	-18.691
439.15	0.0223	2.277	-18.442
442.15	0.0283	2.262	-18.197
445.15	0.0361	2.246	-17.946
Serie 3			
418.15	0.0027	2.391	-20.602
421.15	0.0048	2.374	-20.019
424.15	0.0065	2.358	-19.709
427.15	0.0086	2.341	-19.422
430.15	0.0111	2.325	-19.160
433.15	0.0138	2.309	-18.935
436.15	0.0178	2.293	-18.674
439.15	0.0230	2.277	-18.411
442.15	0.0300	2.262	-18.138
445.15	0.0380	2.246	-17.895
Serie 4			
418.15	0.0032	2.391	-20.432
421.15	0.0048	2.374	-20.019
424.15	0.0064	2.358	-19.725
427.15	0.0083	2.341	-19.458
430.15	0.0107	2.325	-19.197
433.15	0.0138	2.309	-18.935
436.15	0.0175	2.293	-18.691
439.15	0.0227	2.277	-18.424

Continuación tabla 9. Resultados de TGA de la difenilurea.

T [K]	$(dm/dt) \cdot 10^9$ [kg·s ⁻¹]	$(1/T) \cdot 10^3$ [K ⁻¹]	$\ln(dm/dt \cdot T)$
442.15	0.0290	2.262	-18.172
445.15	0.0374	2.246	-17.911
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 18.942 - 16.383/T; r^2 = 0.9996; \Delta_{sub}H (431.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 136.2$			
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 19.001 - 16.440/T; r^2 = 0.9987; \Delta_{sub}H (431.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 136.7$			
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T) = 18.890 - 16.376/T; r^2 = 0.9994; \Delta_{sub}H (431.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 136.2$			
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T) = 18.738 - 16.318/T; r^2 = 0.9999; \Delta_{sub}H (431.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 135.7$			
Promedio: $\langle \Delta_{sub}H(\text{difenilurea}, 431.65 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 136.2 \pm 0.2$			

T : Temperatura; (dm/dt) : Tasa de pérdida de masa; $1/T$: Inverso de la temperatura; $\ln(dm/dt \cdot T)$: Logaritmo de la derivada de la pérdida de masa respecto al tiempo por la temperatura.

Las tablas 8 y 9 muestran los resultados obtenidos por TGA para cuatro series de experimentos de cada compuesto. Cada serie representa un experimento de TGA y cada temperatura corresponde a una isoterma en la que se midió la pérdida de masa del compuesto.

$\ln(dm/dt \cdot T)$: Es el logaritmo de la derivada de la masa respecto al tiempo por la temperatura, cuyo valor está representado por y en la ecuación de la línea recta.

r^2 : Es el coeficiente de correlación de línea recta obtenido por el método de mínimos cuadrados.

$\Delta_{sub}H$: Es la entalpía de sublimación del compuesto en estudio.

Los resultados de la entalpía de sublimación deben ser corregidos a la temperatura de referencia de 298.15 K, por lo que ésta se calculó utilizando la corrección sugerida por Chickos *et al.* [38]

$$\Delta_{sub}H (298.15 \text{ K}) = \Delta_{sub}H (T_{media}) - (-0.032 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}(T_{media} - 298.15 \text{ K})) \quad (5)$$

Las entalpías de sublimación corregidas de ambos compuestos se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Entalpías de sublimación corregidas de los compuestos en estudio.

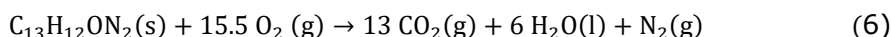
$\Delta_{sub}H (298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
Difenilurea	Difeniltiourea
140.5 ± 0.2	135.9 ± 0.2

$\Delta_{sub}H$: Entalpía de sublimación.

Como se observa en la tabla 10, el valor de la entalpía de sublimación para la difenilurea es $4.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mayor que la difeniltiourea, lo que significa que se requiere una mayor energía para que la difenilurea pase del estado sólido al gaseoso, esto se puede atribuir a que las fuerzas intermoleculares en la estructura cristalina de la difenilurea son más fuertes que en la difeniltiourea, lo que puede ser explicado por la diferencia de electronegatividad que tienen los heteroátomos del grupo carbonilo de cada compuesto, lo que concuerda con la tendencia de los valores de temperatura de fusión obtenidos por DSC, los cuales fueron discutidos en la sección 5.1.

5.3 Calorimetría de Combustión

La reacción de combustión ideal de la difenilurea está representada en la ecuación 5 y ésta se ocupa porque es la reacción que está reportada para las condiciones del estado estándar.



En la tabla 11 se muestran los resultados de los experimentos de combustión de la difenilurea.

Tabla 11. Resultados de experimentos de combustión para la difenilurea.

	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>m</i> (compuesto)/g	0.64674	0.64588	0.65417	0.64734	0.65033	0.65116	0.65049	0.65214
<i>m</i> (polietileno)/g	0.13658	0.12149	0.10724	0.11456	0.10236	0.11569	0.10429	0.11851
<i>m</i> (algodón)/g	0.00234	0.00192	0.00295	0.00198	0.0019	0.00156	0.00167	0.00142
<i>m</i> (platino)/g	11.46722	11.46778	11.46737	11.46679	11.47052	11.46844	11.46919	11.47214
<i>T_i</i> /K	295.4505	295.4596	295.4475	295.4511	295.4517	295.452	295.445	295.4526
<i>T_f</i> /K	298.1106	298.0542	297.9936	298.0122	297.968	298.0344	297.9653	298.043
ΔT_{corr} /K	0.0298	0.0367	0.027	0.0274	0.0299	0.0353	0.0253	0.0244
ΔT_c /K	2.6303	2.5579	2.5191	2.5337	2.4864	2.5471	2.495	2.566
$\epsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0170	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169
$\epsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{C}^{-1}$	0.0185	0.0184	0.0183	0.0183	0.0183	0.0184	0.0183	0.0184
$(-\Delta_{\text{IBP}}U) / \text{kJ}$	26.6669	25.9325	25.539	25.687	25.2074	25.8229	25.2946	26.0146
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0454	0.0435	0.0454	0.0454	0.0435	0.0466	0.0458	0.0445
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_z U/\text{kJ}$	0.0139	0.0136	0.0136	0.0136	0.0135	0.0137	0.0135	0.0137
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (polietileno)/kJ	6.3337	5.6338	4.9728	5.3126	4.7468	5.365	4.8363	5.4954
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0397	0.0326	0.05	0.0336	0.0322	0.0265	0.0283	0.0241
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	31.2865	31.2891	31.272	31.331	31.3247	31.2843	31.3159	31.3382

Promedio ponderado: $\langle -\Delta_c u^\circ(\text{difenilurea}, 298.15 \text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} = 31.3052 \pm 0.0089$

m: Masa; *T_i*: Temperatura inicial; *T_f*: Temperatura final; ΔT_{corr} : Incremento de temperatura corregido; $\epsilon^i(\text{cont.})$: Equivalente energético inicial de la bomba; $\epsilon^f(\text{cont.})$: Equivalente energético final de la bomba; $\Delta_{\text{IBP}}U$: Energía del proceso isotérmico de la bomba; $\Delta U(\text{HNO}_3)$: Energía de descomposición del ácido nítrico; $\Delta_{\text{ing}}U$: Energía de ignición; $\Delta_z U$: Corrección al estado estándar; $m\Delta_c u^\circ$: Producto de la masa por la energía de combustión; $\Delta_c u^\circ$: Energía de combustión específica estándar.

Una vez que se obtiene la energía de combustión específica estándar, se calcula la energía de combustión molar utilizando la masa molar del compuesto, con la ecuación 7, donde al sustituir los valores se obtiene que el calor de combustión de la 1,3-DFU es de -6644.5913 kJ/mol.

$$\Delta_c U^o = \Delta_c u^o \times \text{masa molar} \quad (7)$$

Posteriormente con el valor obtenido y utilizando la ecuación 8, se calcula la entalpía de combustión molar estándar.

$$\Delta_c H^o = \Delta_c U^o + \Delta n RT \quad (8)$$

Donde:

$\Delta_c H^o$: Entalpía de combustión molar estándar.

$\Delta_c u^o$: Entalpía de combustión específica estándar.

R : Es la constante molar de los gases (8.314 J/mol·K).

T : Temperatura de referencia (298.15 K).

Δn : Variación de coeficientes estequiométricos de especies gaseosas.

Con la ecuación 9, se calculan la variación de coeficientes estequiométricos de especies gaseosas en la reacción de combustión ideal.

$$\Delta n = \sum_{i=1}^n v_i(\text{productos en fase gaseosa}) - \sum_{j=1}^n v_j(\text{reactivos en fase gaseosa}) \quad (9)$$

Donde v_i y v_j son los coeficientes estequiométricos en fase gaseosa de los productos y reactivos. Lo que hace que el valor obtenido para Δn sea de -1.5.

Al sustituir los respectivos valores de la ecuación 8 se obtiene:

$$\Delta_c H^o = -6644.5913 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + (-1.5) \left(0.00831 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \text{K} \right) (298.15 \text{ K}) = -6648.3077 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (10)$$

Utilizando la ecuación de Hess, representada en la ecuación 11, se calcula la entalpía de formación en estado sólido del compuesto en estudio.

$$\Delta_c H^o = \sum \Delta_f H_{\text{productos}} - \sum \Delta_f H_{\text{reactivos}} \quad (11)$$

Sustituyendo la ecuación 11 con los productos y reactivos de la reacción de combustión idealizada se obtiene la ecuación 12.

$$\Delta_c H^o = (\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})} + \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + \Delta_f H_{\text{N}_2(\text{g})}) - (\Delta_f H_{1,3\text{-DFU}(\text{s})} + \Delta_f H_{\text{O}_2(\text{g})}) \quad (12)$$

Tomando en consideración que la entalpía de formación de los elementos en su forma más estable es 0 y despejando la entalpía de formación en estado sólido del compuesto en estudio, se obtiene la ecuación 13.

$$\Delta_f H^o_{1,3\text{-DFU}} = \Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})} + \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - \Delta_c H \quad (13)$$

Considerando los valores de las entalpías de formación del agua líquida que es $-285.83 \pm 0.042 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y el dióxido de carbono gaseoso de $-393.51 \pm 0.013 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ambos valores a una temperatura de 298.15 K [39], se obtiene que la entalpía de formación en estado sólido para la 1,3-DFU es de -182.3023 kJ/mol .

En la tabla 12 se muestran la energía de combustión molar estándar, la entalpía de combustión molar estándar y la entalpía de formación molar estándar de la difenilurea.

Tabla 12. Resultados obtenidos de la energía de combustión y las entalpías de combustión y formación molar estándar de la difenilurea a $T=298.15$ K.

$\frac{\Delta_c U^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_c H^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$- 6644.6 \pm 1.9$	$- 6648.3 \pm 2.1$	$- 182.3 \pm 2.7$

$\Delta_c U^0$: Energía de combustión molar estándar.
 $\Delta_c H^0$: Energía de combustión molar estándar.
 $\Delta_f H^0$: Energía de formación molar estándar.

Una vez obtenida la entalpía de formación en estado sólido mediante calorimetría de combustión y la entalpía de sublimación mediante termogravimetría, se calculó la entalpía de formación en fase gaseosa a 298.15 K utilizando la ecuación 14.

$$\Delta_f H^0(s, T = 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{sub}} H(T = 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H^0(g, T = 298.15 \text{ K}) \quad (14)$$

Dando un valor de entalpía de formación en la fase gaseosa para la difenilurea de:

$$\Delta_f H^0(g, T = 298.15 \text{ K}) = -41.8 \pm 3.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Este valor indica que para formar 1 mol de difenilurea en fase gaseosa a partir de los elementos que la conforman en su forma más estable, se liberan 41.8 kJ/mol de energía.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró determinar por calorimetría diferencial de barrido la pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión con una baja incertidumbre.

Por termogravimetría se lograron medir las tasas de pérdida de masa a diferentes temperaturas, con lo cual se derivó la entalpía de sublimación de ambos compuestos.

Se pudo llevar a cabo la reacción de combustión de la difenilurea utilizando un calorímetro isoperibólico de bomba estática con el cual se logró obtener la energía interna de combustión.

Con las técnicas de calorimetría diferencia de barrido y termogravimetría que se usaron en este trabajo, se encontró que la presencia de un átomo de oxígeno en el grupo carbonilo de la molécula de difenilurea incrementa la temperatura de fusión 90.73 K respecto a la temperatura de fusión de la difeniltiourea, también se logró encontrar que esta tendencia concuerda con los valores obtenidos para la entalpía de sublimación, cuyo valor es más grande para la difenilurea por 4.2 kJ/mol. Este comportamiento se puede atribuir probablemente a factores como la electronegatividad, el tamaño del heteroátomo y las distancias de enlaces, con lo que se deduce entonces que las interacciones intermoleculares que existen en las moléculas de la difenilurea son más fuertes que aquellas que existen en la difeniltiourea.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Chang, *Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas*, México: Mc Graw Hill, 2000. ISBN: 9789701066522
- [2] J. M. Bremner, «Recent research on problems in the use of urea as a nitrogen fertilizer,» *Fertilizer Research*, vol. 42, nº 1-3, pp. 321-329, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00750524>
- [3] M. Yamanaka, «Chloroalkane Gel Formations by Tris-urea Low Molecular Weight,» *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 74, nº 15, p. 5390-5394, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo900894q>
- [4] V. Diemer, «Anion Recognition by Aliphatic Helical Oligoureas,» *Chemistry A European Journal*, vol. 22, p. 15684-15692, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201602481>
- [5] S. J. Connon, «The Design of Novel, Synthetically Useful (Thio)urea-Based Organocatalysts,» *Synlett*, vol. 3, p. 354-376, 2008. DOI: 10.1055/s-0028-1087557
- [6] A. Solinas, «Acylothiourea, Acylurea, and Acylguanidine Derivatives with Potent Hedgehog Inhibiting Activity,» *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 55, nº 4, p. 1559-1571, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/jm2013369>
- [7] M. Castro, «Theoretical Study of the Hg²⁺ Recognition by 1,3-Diphenyl-Thiourea,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, nº 42, pp. 9000-9007, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp030768g>
- [8] L. P. Marín, «Mercury(II) ion-selective electrode. Study of,» *The Analyst*, vol. 125, nº 10, pp. 1787-1790, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1039/B003502P>
- [9] D. Q. Huong, «Pivotal Role of Heteroatoms in Improving the Corrosion Inhibition,» *ACS Omega*, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04241>
- [10] T. N.P., «MÉTODO DE REGULACIÓN DEL TRANSPORTE DE METALES PESADOS Y NITRATOS A SISTEMA DE SUELO-PLANTA». Rusia Patente 02179804 C2, 27 Febrero 2002. URL: <http://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1025/473>

- [11] P. Sabatier y A. Mailhe, «New Applications of the General Method of Hydrogenation with Various Metals,» *Annales de chimie et de physique*, vol. 16, p. 70, 1909. DOI: <http://www.jstor.org/stable/231314>
- [12] D. Ferro y G. D. Gatta, «ENTHALPIES OF SUBLIMATION AND FUSION OF MONOPHENYLUREA AND DIPHENYL-1,3 UREA.,» *Thermochimica Acta*, vol. 122, nº 1, pp. 189-195, 1987. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)80119-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)80119-3)
- [13] W. Dannecker, J. Kopf y H. Rust, «Crystal structure of N,N'-diphenylurea, C₁₃H₁₂N₂O,» *Crystal Structure Communications*, vol. 8, nº 2, pp. 429-432, 1979. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.84412>
- [14] Holleck, «Crystallographic data for s-diphenylthiourea,» *Acta Crystallographica*, vol. 21, p. 451, 1966. DOI: [10.1107/S0365110X66003190](https://doi.org/10.1107/S0365110X66003190)
- [15] Thomas P., «Standard atomic weights of the elements,» *Pure and Applied Chemistry*, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
- [16] Trevor Lever, «ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014),» *Pure Appl. Chem.*, vol. 86, nº 4, pp. 545-553, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2012-0609>
- [17] Wendlandt, *Thermal Analysis Third Edition*, New York: Wiley-Interscience, 1986. ISBN-10: 0471884774
- [18] Ramachandran, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, William Andrew, 2002. ISBN: 0-8155-1487-5. ISBN: 0-8155-1487-5
- [19] S. SURIÑACH, «La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales,» *BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR.*, vol. 31, nº 1, pp. 11-17, 1992. DOI: <https://hdl.handle.net/2445/65456>
- [20] Pablo E. Reynoso, «PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN EN TEMPERATURA Y FLUJO DE CALOR DE UN CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC),» *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 7, nº 4, pp. 17-28, 2016. E-ISSN: 0718-8706
- [21] R. Sabbah, A. Xu-wu, J. Chickos, M. Leitão, M. Roux y L. Torres., «Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis,» *Thermochimica Acta*, vol. 331, nº 2, pp. 93-204, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00009-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X)
- [22] Bazyleva, «Thermodynamic properties of adamantane revised.,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 115, nº 33, pp. 10064-10072, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp204792b>

- [23] G. Yff, «An investigation of calibration methods for solution calorimetry.,» *Int. J. Pharm.*, vol. 269, pp. 361-372, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.09.011>
- [24] WIDMANN, «Un nuevo programa para el análisis de pureza mediante DSC,» *J. Therm. Anal.*, vol. 37, pp. 1954-1964, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf01912228>
- [25] Paul Gabbott, «Practical Purity Determination by DSC,» Seer Green, UK, 2014. URL: https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/app_practical_purity_determination_by_dsc_011667_01.pdf
- [26] R. L. Blaine, *Purity Determinations by Thermal Methods*, Astm Intl, 1984. ISBN: 83-72815
- [27] G. Widmann y O. Scherrer, «A new program for DSC purity analysis ,» *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, nº 8, pp. 1957-1964, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf01912228>
- [28] P. REDFERN, «Thermogravimetric Analysis,» *The Analyst*, vol. 88, nº 1053, pp. 906-924, 1963. DOI: <https://doi.org/10.1039/AN9638800906>
- [29] T. Sravanthi Loganathan, *Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials*, India: Elsevier, 2017. DOI: 10.1016/B978-0-323-46139-9.12001-8
- [30] N. Saadatkah, A. C. Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G. S. Patience y J. Chaouki, «Experimental Methods in Chemical Engineering: Thermogravimetric Analysis—TGA,» *Saadatkah, Nooshin; Garcia, Adrián Carrillo; Ackermann, Sarah; Leclerc, Philippe; Latifi, Mohammad; Samih, Said; Patience, Gregory S.; Chaouki, Jamal . (2019). Experimental Methods in Chemical Engineering: Thermogravimetric Analysis—TGA. The Canadian Jou*, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>
- [31] R. Bruce Prime, «THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA),» de *THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS: Fundamentals and Applications*, Hoboken, WILEY, 2009, pp. 241-314. DOI:10.1002/9780470423837
- [32] TA Instruments, «Determination of Curie Point Temperature by TGA,» *Thermal Solutions notes*, Lukens Drive, 2004. URL: <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA426.pdf>

- [33] Juan Rodríguez-Santiago, «Experimental thermochemical study of aryl nitriles: A structural energetic approach,» *Thermochimica Acta*, vol. 731, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179653> Get rights and content
- [34] José. Eli E. González D., «Calorimetría adiabática y sus aplicaciones,» de *Simposio de Metrología*, Querétaro, 2022. URL: <https://www.cenam.mx/sm2010/info/carteles/sm2010-c38.pdf>
- [35] E. W. Washburn, *Standard States For Bomb Calorimetry*, USA: Forgotten Books, 2018. URL: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/10/jresv10n4p525_A2b.pdf
- [36] Arindam Sen, «Preparation and certification of benzoic acid reference material for calorimetry analysis,» *ELSEVIER*, vol. 3, nº 100016, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.meane.2024.100016>
- [37] Luisa. E. L. Pérez, *Estudio Termoquímico de Derivados de Guanidina: Entalpías de Formación y de Cambio de Fase*, Puebla, 2022. URL: <https://hdl.handle.net/20.500.12371/17612>
- [38] Chickos, *Struct. Chem*, vol. 4, nº 271-278, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00673701>
- [39] CODATA, «Recommended Key Values for Thermodynamics,» *J. Chem. Thermodyn*, vol. 10, pp. 903-906, 1978. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(78\)90050-2](https://doi.org/10.1016/0021-9614(78)90050-2)