



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ciencias Químicas

## **Análisis Termoquímico de los compuestos 4-Nitrobenzonitrilo y 4-Aminobenzonitrilo**

### **Tesis**

Que para obtener el título de

**Licenciado en Química**

### **Presenta**

César Emmanuel García Bonilla

### **Director de Tesis**

Dr. Henoc Flores Segura

### **Codirectora de Tesis**

Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez



Facultad de Ciencias Químicas BUAP

Puebla, Pue. Mayo 2025

# Agradecimientos.

Al Señor por su infinita bondad y amor, que me ha permitido completar este proyecto; además de su guía constante y su fuerza inquebrantable que me permitieron superar los desafíos y llegar hasta aquí.

A mis padres César Alejandro y María del Rosario, mi más profundo agradecimiento por su amor incondicional y por estar siempre a mi lado, apoyándome en cada paso de este camino.

A mis hermanos Ale y Fer, gracias por todo su apoyo, cariño, locuras, risas y cada uno de los momentos que hemos pasado.

Al Dr. Henoc Flores y la Dra. Elsa Adriana Camarillo por la oportunidad de realizar mi tesis en el laboratorio de termoquímica. La guía constante y la fe inquebrantable en mis habilidades me han motivado a alcanzar alturas que nunca imaginé.

Al Dr. Fernando Ramos, el Dr. Juan Rodríguez y la M.C Luisa Lagunas por transmitirme sus conocimientos y experiencia en el desarrollo de este trabajo. Nunca olvidaré las tardes de clases junto a mis demás compañeros de laboratorio Cinthya, Alejandro, Yunes, Naolin, Yoshi, entre otros

A mi comisión revisora por sus sugerencias y por el tiempo que dedicaron a la revisión de este trabajo de tesis.

# Índice

1. Introducción.....	06
2. Objetivos.....	08
3. Antecedentes.....	09
3.1 Aplicaciones de los compuestos 4-Nitrobenzonitrilo y 4-Aminobenzonitrilo.....	09
3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	11
3.2.1 Compensación de potencia.....	12
3.2.2 Flujo de Calor.....	13
3.2.3 Determinación de pureza, entalpía de fusión y temperatura de fusión.....	16
3.3 Termogravimetría.....	19
3.3.1 Determinación de la entalpía de vaporización o sublimación.....	21
3.4 Calorimetría de combustión.....	23
3.4.1 Termograma de un experimento de combustión.....	26
3.5 Datos termoquímicos reportados del 4-Nitrobenzonitrilo.....	28
4.Desarrollo Experimental.....	29
4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	29
4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	32
4.3 Calorimetría de combustión.....	33
5.Resultados.....	37
5.1Calorimetría Diferencial de Barrido.....	37
5.2 Análisis Termogravimétrico.....	42
5.3 Energía de combustión y entalpía de formación en fase gaseosa.....	55
6. Observaciones finales y conclusiones.....	60
6.1 Perspectivas.....	60
7.Material bibliográfico.....	61
Anexo 1: Método de Regnault-Pfaundler.....	66

Anexo 2: Incertidumbre de la pendiente y la ordenada al origen por un ajuste por mínimos cuadrados. ....71

# Índice de figuras

Figura 1. Estructura química del 4-Nitrobenzocitrilo. ....	9
Figura 2. Estructura química del 4-Aminobenzocitrilo.....	10
Figura 3. Esquema de los hornos del Calorímetro diferencial de barrido por compensación de potencia [21].....	12
Figura 4. Gráfico de temperatura en función del tiempo de DSC por compensación de potencia... 13	13
Figura 5. Horno de Calorímetro Diferencial de Barrido por Flujo de Calor [22]. ....	14
Figura 6. Calorímetro diferencial de barrido por flujo de calor de tipo torreta. ....	15
Figura 7. Calorímetro diferencial de barrido por flujo de calor de disco térmico. ....	15
Figura 8. Equipo de dsc Q2000 TA Instruments.....	16
Figura 9. Efecto de la pureza en pico de fusión. ....	17
Figura 10. Diagrama eutéctico simple para la obtención de la fracción fundida (F). ....	18
Figura 11. Analizador Termogravimétrico. a) horno cerrado. b) horno abierto.....	20
Figura 12. Componentes de TGA. a) brazo de TGA. b) horno e intercambiador de calor. c) termopar. ....	21
Figura 13. Diagrama de fases de un componente puro. ....	22
Figura 14. Bomba calorimétrica.....	25
Figura 15. Elementos que conforman al calorímetro isoperibólico. ....	26
Figura 16. Equipo termostato de circulación.....	26
Figura 17. Termograma característico de un experimento de combustión. ....	27
Figura 18. Dedo frío.....	30
Figura 19. Termograma representativo obtenido por DSC del 4-Aminobenzocitrilo.....	31
Figura 20. Perfil termogravimétrico representativo del 4-Aminobenzocitrilo de TGA.....	33
Figura 21. Instrumentos utilizados para comprimir pastillas. a) empastillador b) prensa.....	34
Figura 22. Cabezal de bomba estática y crisol. ....	35
Figura 23. Cubeta calorimétrica. ....	35
Figura 24. Chaqueta calorimétrica. ....	36
Figura 25. Termograma de fusión del compuesto 4-Nitrobenzocitrilo. ....	37
Figura 26. Línea base del termograma del compuesto 4-Nitrobenzocitrilo con una velocidad de calentamiento de 3 K/min. ....	39
Figura 27. Línea base de termograma del 4-Nitrobenzocitrilo a una velocidad de 0.5 K/min. ....	39
Figura 28. Termograma del compuesto 4-Aminobenzocitrilo antes de purificar a una velocidad de calentamiento de 3°C/min.....	41
Figura 29. Termograma del compuesto 4-Aminobenzocitrilo después de purificar a una velocidad de calentamiento de 3°C/min. ....	41
Figura 30. Perfil termogravimétrico de 4-Nitrobenzocitrilo. ....	43
Figura 31. $\ln(dm/dt \cdot T)$ vs $1/T$ del 4-Nitrobenzocitrilo.....	46
Figura 32. Perfil termogravimétrico del compuesto 4-Aminobenzocitrilo. ....	49
Figura 33. $\ln((dm/dt) \cdot T)$ vs $1/T$ del 4-Aminobenzocitrilo.....	52
Figura 34. Comparación de entalpías de los compuestos estudiados.....	54
Figura 35. Interacciones intermoleculares del 4-Aminobenzocitrilo.....	54

# Índice de Tablas

Tabla 1. Compuestos analizados en este trabajo. ....	11
Tabla 2. Valores reportados del 4-Nitrobenzoniitrilo a 298.15K por Roux et al [14]. ....	28
Tabla 3. Purificación de los compuestos estudiados. ....	30
Tabla 4. Metodologías utilizadas para la determinación de las purezas, entalpías de fusión y temperaturas de fusión de los compuestos estudiados en este trabajo. ....	31
Tabla 5. Metodologías ocupadas en el equipo de termogravimetría para los compuestos 4-Nitrobenzoniitrilo y 4-Aminobenzoniitrilo. ....	32
Tabla 6. Datos experimentales obtenidos de fracción molar, temperatura de transición, temperatura y entalpía de fusión del compuesto 4-Nitrobenzoniitrilo. ....	38
Tabla 7. Comparación de los valores de temperatura de transición, temperatura de fusión, entropía de fusión y entalpía de fusión del compuesto 4-Nitrobenzoniitrilo. ....	40
Tabla 8. Datos de pureza, temperatura, entalpía y entropía de fusión del compuesto 4-Aminobenzoniitrilo. ....	42
Tabla 9. Experimento 1 por TGA del compuesto 4-Nitrobenzoniitrilo. ....	43
Tabla 10. Experimento 2 por TGA del compuesto 4-Nitrobenzoniitrilo. ....	44
Tabla 11. Experimento 3 por TGA del compuesto 4-Nitrobenzoniitrilo. ....	44
Tabla 12. Experimento 4 por TGA del compuesto 4-Nitrobenzoniitrilo. ....	45
Tabla 13. Experimento 5 por TGA del compuesto 4-Nitrobenzoniitrilo. ....	45
Tabla 14. Entalpía de sublimación del compuesto 4-Nitrobenzoniitrilo a la temperatura media (364.15 K). ....	47
Tabla 15. Entalpías de fusión, vaporización y sublimación a una temperatura de 298.15 K del 4-Nitrobenzoniitrilo. ....	48
Tabla 16. Experimento 1 por TGA del compuesto 4-Aminobenzoniitrilo. ....	49
Tabla 17. Experimento 2 por TGA del compuesto 4-Aminobenzoniitrilo. ....	50
Tabla 18. Experimento 3 por TGA del compuesto 4-Aminobenzoniitrilo. ....	50
Tabla 19. Experimento 4 por TGA del compuesto 4-Aminobenzoniitrilo. ....	51
Tabla 20. Experimento 5 por TGA del compuesto 4-Aminobenzoniitrilo. ....	52
Tabla 21. Entalpías de fusión, vaporización y sublimación a una temperatura de 298.15 K del 4-aminobenzoniitrilo. ....	53
Tabla 22. Resultados de los experimentos de combustión del compuesto 4-Nitrobenzoniitrilo a una T=298.15 K y p= 0.1 MPa. ....	55
Tabla 23. Entalpía de formación condensada, entalpía de sublimación y entalpía de formación en fase gaseosa del 4-Nitrobenzoniitrilo a 298.15 K. ....	57
Tabla 24. Entalpías de los compuestos 4-Nitrobenzoniitrilo y 4-Aminobenzoniitrilo. ....	58
Tabla 25. Entalpía de formación por contribución de grupos ....	59

# 1. Introducción

Desde el nacimiento de la Química como ciencia a finales del siglo XVIII hasta nuestros tiempos, se ha buscado comprender a la materia, la energía y sus transformaciones, dicho de otra forma, la química es la ciencia encargada de analizar a la materia y sus interacciones con el entorno. La fisicoquímica nos permite evaluar, analizar y comprender las propiedades y comportamientos de los sistemas a través de la aplicación de conocimientos químicos y físicos.

Un sistema termodinámico se define como la porción de materia que se desea estudiar, el cual debe encontrarse delimitado por una superficie real o ficticia a través de la cual puede intercambiar materia y energía [1]. Este concepto se estudia a partir del enfoque microscópico que utiliza el concepto de molécula; y del macroscópico que consiste en el estudio de las propiedades de la materia obviando el concepto de molécula.

La fisicoquímica se divide en cuatro ramas para facilitar el análisis de un sistema químico, considerando los dos enfoques previamente mencionados, estas son: termodinámica, mecánica estadística, química cuántica y cinética química. La palabra termodinámica tiene su origen etimológico del griego “calor” y “energía”, estudia las interrelaciones de las diversas propiedades de equilibrio de un sistema a través del calor y el trabajo [2,3]. La química cuántica analiza el comportamiento de las moléculas a partir de la aplicación de la mecánica cuántica. La mecánica estadística se utiliza para realizar una interpretación de los parámetros macroscópicos a través de las características microscópicas de un sistema termodinámico, ésta permite saber con más detalle por qué se cumplen las leyes de la termodinámica. Por último, la cinética estudia la velocidad de los procesos de reacción química, difusión, entre otros [3].

La termoquímica es la ciencia que correlaciona a dichas ramas de la fisicoquímica, estudia la relación de las características moleculares y los cambios de energía que involucran calor durante las reacciones químicas. Con esto encontramos una relación íntima entre la estructura química y la energía que hay en las moléculas; esto se debe a que la energía asociada a una molécula depende de la cantidad y los tipos de átomos que la conforman, así como su estructura química. La energía asociada a dichas reacciones químicas es analizada a través de la cantidad de calor absorbido o liberado. Hay varios parámetros que estudian estos cambios de energía, tales como la entalpía de fusión, entalpía de sublimación, entalpía de vaporización, entre otros [3].

La entalpía de formación en fase gaseosa es un parámetro que nos permite determinar la energía necesaria para formar una molécula de cualquier compuesto en estado gaseoso. La entalpía es un parámetro que nos permite evaluar si una reacción es exotérmica (libera energía en forma de calor) o endotérmica (absorbe energía en forma de calor), en el campo

de la ciencia de los alimentos, comprender los cambios de calor durante la cocción es esencial para lograr los sabores y texturas deseados [4].

Este trabajo tiene la finalidad de calcular la entalpía de formación de los compuestos 4-Nitrobenzonitrilo y 4-Aminobenzonitrilo en fase gaseosa, a través de resultados experimentales obtenidos por medio de técnicas calorimétricas.

## 2. Objetivos

### Objetivo General

Determinar la entalpía de formación en fase gaseosa y en condiciones estándar de los compuestos 4-Nitrobenzonitrilo y 4-Aminobenzonitrilo con la finalidad de establecer una relación entre su magnitud y su estructura molecular.

### Objetivos Específicos

- Determinar la pureza, la entalpía de fusión y la temperatura de fusión por la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) de los compuestos 4-Nitrobenzonitrilo y 4-Aminobenzonitrilo.
- Determinar la entalpía de sublimación a partir de los datos de pérdida de masa obtenidos con un equipo de termogravimetría (TGA).
- Determinar experimentalmente la energía de combustión específica estándar de los dos compuestos usando un calorímetro isoperibólico de bomba estática.
- Calcular la energía de combustión molar estándar, la entalpía de combustión molar estándar y la entalpía de formación molar estándar en fase condensada.
- Obtener la entalpía de formación molar estándar de la fase gaseosa a partir de los resultados de entalpía de formación molar estándar de la fase condensada y la entalpía de sublimación.

### 3. Antecedentes

#### 3.1 Aplicaciones de los compuestos 4-Nitrobenzoniitrilo y 4-Aminobenzoniitrilo.

Los compuestos de estudio en este trabajo son el 4-Nitrobenzoniitrilo y el 4-Aminobenzoniitrilo. El 4-Nitrobenzoniitrilo es un compuesto formado por un anillo bencénico, en la posición 1 se encuentra un grupo nitrilo mientras que en la posición 4 (*para*) está presente un grupo nitro (figura 1)[5].

El 4-Nitrobenzoniitrilo se utiliza en diversos campos, desde la industria de baterías hasta la química farmacéutica y la tecnología de visualización, por ejemplo: el papel de ánodo en algunas baterías [6], se encuentra presente en kits de detección para compuestos que contienen estructura de formil deshidropiperidina [7], como catalizador en la composición de resinas [8], como material de visualización electrocrómico [8], además se presenta como excipiente en algunos fármacos [8].

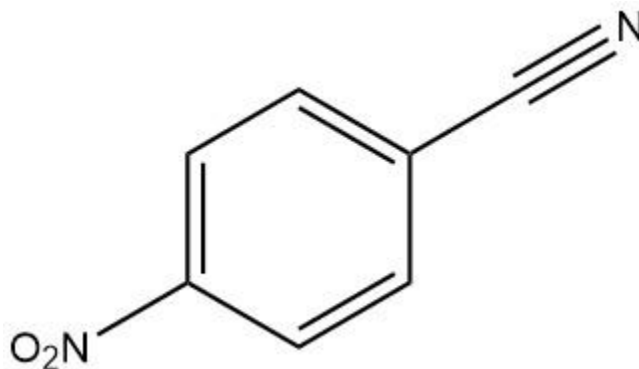


Figura 1. Estructura química del 4-Nitrobenzoniitrilo.

Por otro lado, el 4-Aminobenzoniitrilo es un compuesto formado por un anillo bencénico, en uno de sus carbonos se encuentra enlazado un grupo nitrilo mientras que en el carbono en posición *para* se encuentra sustituido un grupo amino (figura 2). El 4-Aminobenzoniitrilo se encuentra en estado sólido en forma de polvo blanco a temperatura ambiente [9].

Está presente en materiales que buscan la inhibición de corrosión [10], como compuesto auxiliar en reacciones de síntesis de polímeros ópticos [11], como aditivo molecular para sensores de gas de alto rendimiento [12] además participa como reactivo en la síntesis de tintes rojos con alta fijación al algodón, entre otros usos.

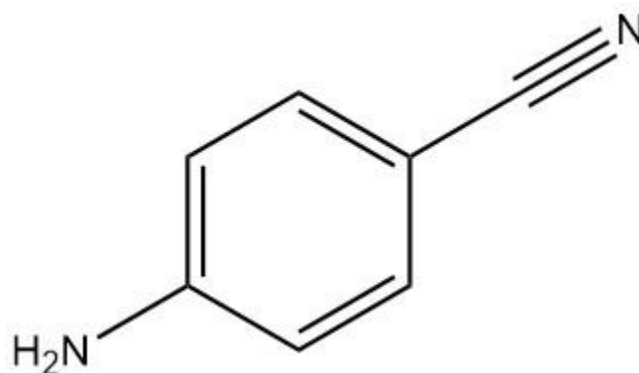


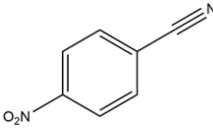
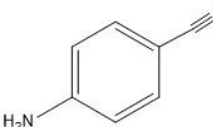
Figura 2. Estructura química del 4-Aminobenzonitrilo.

Estos compuestos tienen estructuras análogas entre sí donde los grupos funcionales en la posición *para* del benzonitrilo cambia por un grupo amino en el caso del 4-Aminobenzonitrilo y un grupo nitro en el caso del 4-Nitrobenzonitrilo.

El grupo amino es un grupo activador del anillo aromático esto significa que dona sus electrones al anillo estabilizando el compuesto lo que provoca según la literatura, que la formación de este compuesto libere menos energía. Mientras el grupo nitro es un grupo desactivador del anillo aromático esto significa que atraen los electrones del anillo aromático que provoca que el anillo sea menos estable por lo que la formación del compuesto liberará más energía según la literatura [13].

En la Tabla 1 se muestra la información de la estructura química, la fórmula condensada, la masa molar, la de pureza entregada por el proveedor y las densidades tomadas de la literatura de los compuestos 4-Aminobenzonitrilo y 4-Nitrobenzonitrilo.

Tabla 1. Compuestos analizados en este trabajo.

Compuesto	Estructura	Fórmula	Masa Molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	CAS	Pureza (%)	Densidad (g·cm <sup>-3</sup> ) (298.15 K)
4-Nitrobenzocitrilo		C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	148.12 [5]	619-72-7	99.7%	1.425 [14]
4-Aminobenzocitrilo		C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	118.14 [9]	873-74-5	99.8%	1.14±0.1[15]

### 3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido por sus siglas en inglés DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica que provee la información cuantitativa de los procesos endotérmicos o exotérmicos asociados a la transición física de alguna sustancia en función de la temperatura, como la fusión y la vaporización u otro cambio que involucre una transferencia de calor [16].

Dentro de las aplicaciones de esta técnica se encuentran el estudio de la estabilidad de los materiales frente a la oxidación, la caracterización de las propiedades térmicas de distintos compuestos, identificación de sustancias en control de calidad; en bioquímica se utiliza para estudiar la estabilidad térmica de antígenos proteicos para la formulación de vacunas [17]; el análisis de la transición térmica de polímeros para determinar el intervalo de funcionamiento del polímero [18]; en farmacia permite examinar los cambios de estructura a lo largo del tiempo, además de la compatibilidad fisicoquímica entre fármacos y excipientes midiendo las fusiones de sus mezclas dando como resultados la biodisponibilidad del fármaco [19, 20], condiciones de procesamiento, además determinación de pureza, capacidad calorífica entre otras aplicaciones.

En este trabajo el equipo de calorimetría diferencial de barrido se utilizó para la determinación de pureza, así como la entalpía de fusión y la temperatura de fusión.

Los equipos de Calorimetría Diferencial de Barrido se pueden clasificar en dos tipos dependiendo del fundamento de su funcionamiento:

- Flujo de Calor
- Compensación de potencia

### 3.2.1 Compensación de potencia

Este tipo de calorímetro diferencial de barrido tiene dos hornos idénticos hechos de una aleación de iridio-platino, en cada horno se depositan una celda de referencia y una celda con muestra respectivamente, cada horno tiene un sensor hecho de platino con el que se mide la temperatura, una placa de calentamiento y una resistencia elaborada de platino (figura 3) [21].

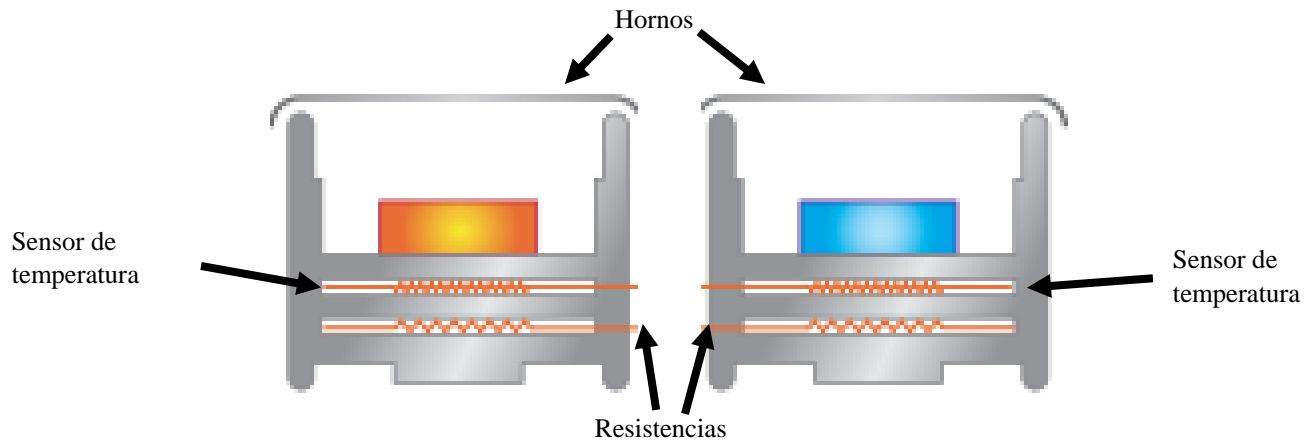


Figura 3. Esquema de los hornos del Calorímetro diferencial de barrido por compensación de potencia [21].

Los cambios de fase que se producen en la celda de muestra provocan una diferencia de temperatura entre ambos hornos, para mantener una diferencia nula entre ellos el equipo suministra un potencial eléctrico al horno que contiene la celda de referencia. Esta diferencia de temperatura se explica mejor en el siguiente gráfico (figura 4), donde  $T_r$  es la temperatura de la celda de referencia y  $T_s$  es la temperatura de la celda con muestra.

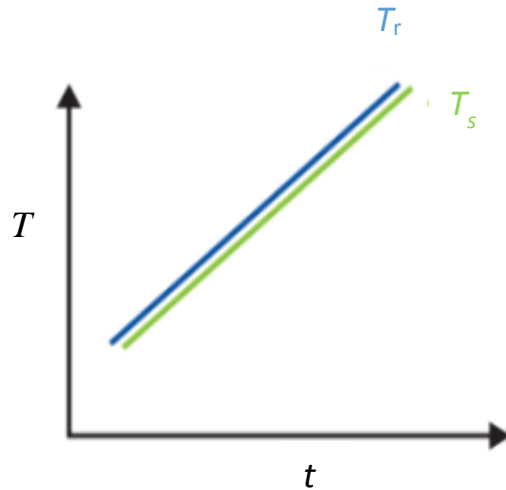


Figura 4. Gráfico de temperatura en función del tiempo de DSC por compensación de potencia.

### 3.2.2 Flujo de Calor

El fundamento del calorímetro diferencial de barrido por flujo de calor se basa en la medición del intercambio definido de calor con el entorno a través de una ruta de conducción de calor con una resistencia térmica dada [21]. Dicho de otra forma, este calorímetro permite que una celda de muestra y una de referencia se calienten o enfríen de manera idéntica, y posteriormente se mide la diferencia en el flujo de calor entre ambas.

El horno del DSC por Flujo de calor (figura 5) está compuesto de una placa de calentamiento, dos portaceldas (referencia y muestra), estas están conectadas a través de dos discos de Cromel (90% Níquel, 10% Cromo) los cuales tienen la función de registrar el flujo de calor de la celda de referencia y la celda de muestra, además cuenta con un orificio donde sale el gas de purga.

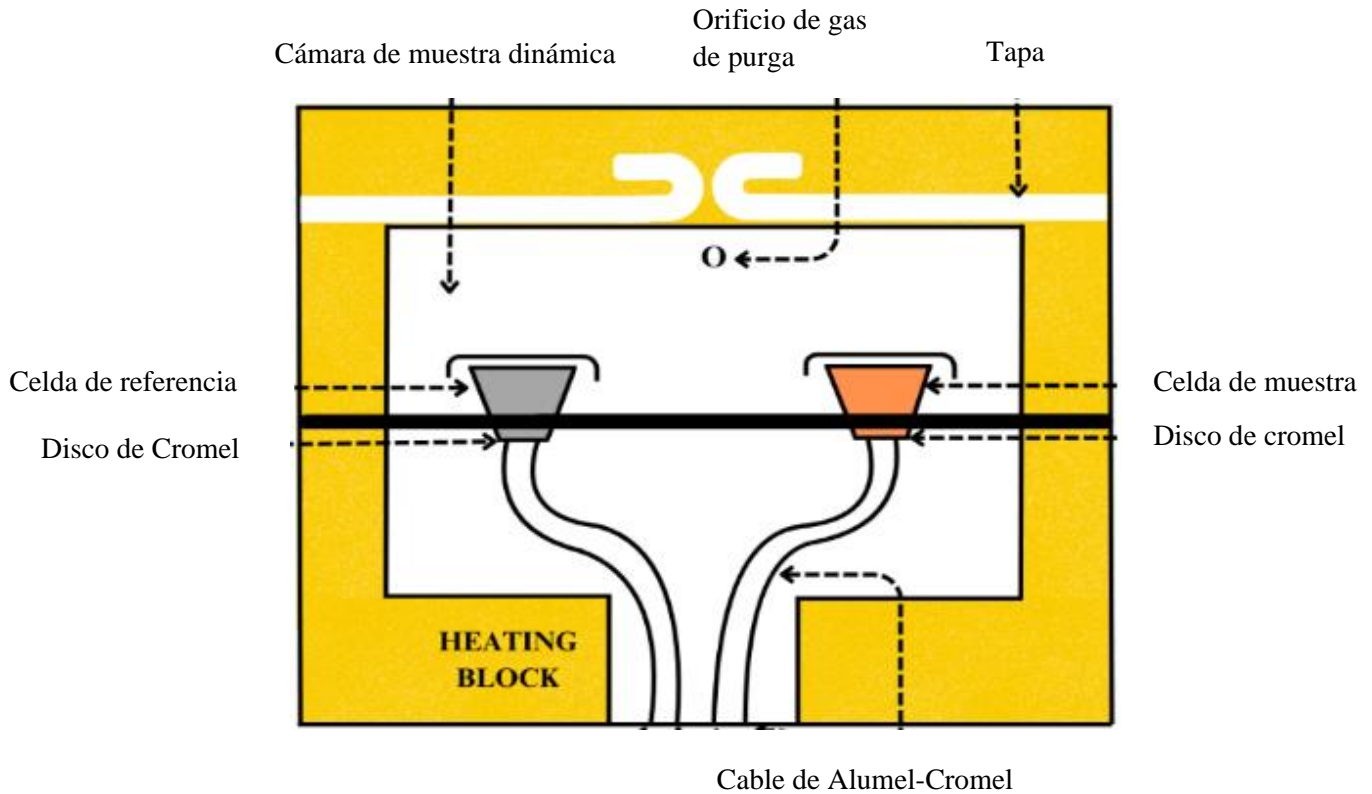


Figura 5. Horno de Calorímetro Diferencial de Barrido por Flujo de Calor [22].

Debido a las diferentes formas medir el flujo de calor, los calorímetros diferenciales de barrido por flujo de calor se clasifican en dos tipos de calorímetros, estos son:

El sistema de medición tipo torreta (figura 6), donde el intercambio de calor se realiza a través de pequeños cilindros huecos que sirven como soporte elevado de la muestra.

El sistema de medición tipo disco de conductividad térmica (figura 7), tiene un horno que admite el intercambio de calor permitiendo velocidades medias de calentamiento y enfriamiento además de que funciona como un soporte para la muestra.

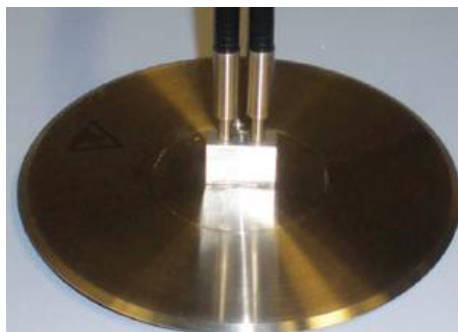


Figura 6. Calorímetro diferencial de barrido por flujo de calor de tipo torreta.



Figura 7. Calorímetro diferencial de barrido por flujo de calor de disco térmico.

En este trabajo se utilizó un equipo DSC Q2000 de la marca TA Instruments (figura 8), que opera bajo el principio de flujo de calor; además está acoplado a un sistema de enfriamiento RCS 90, lo cual le permite medir temperaturas en un intervalo de 183.15 K hasta 823.15 K. Así mismo el equipo está calibrado para trabajar con flujo de gas ajustable entre 0 y 240 mL·min<sup>-1</sup> asegurando un ambiente interno altamente uniforme en los sensores de la muestra y la referencia [23]. Con este equipo se determinó la pureza, la entalpía de fusión y la temperatura de fusión de los compuestos 4-Nitrobenzonitrilo y 4-Aminobenzonitrilo.



Figura 8. Equipo de dsc Q2000 TA Instruments.

### 3.2.3 Determinación de pureza, entalpía de fusión y temperatura de fusión.

Una de las funciones de la calorimetría diferencial de barrido es la determinación de pureza. Su fundamento se basa en que la presencia de impurezas disminuye la temperatura de fusión de una sustancia pura. El cálculo de pureza en el DSC se aplica en materiales cristalinos puros en lugar de mezclas poliméricas, de igual manera la pureza del material debe ser mayor al 95% para que se cumpla la aproximación de van't Hoff [24]. Aunque para reducir la dispersión de datos se necesitara tener una pureza mayor al 99%.

En la figura 9 se muestra un termograma representativo que explica mejor el efecto de la impureza en el fundido de una sustancia, como se puede observar entre mayor sea la pureza de una muestra el pico característico del proceso de fusión es más definido y estrecho.

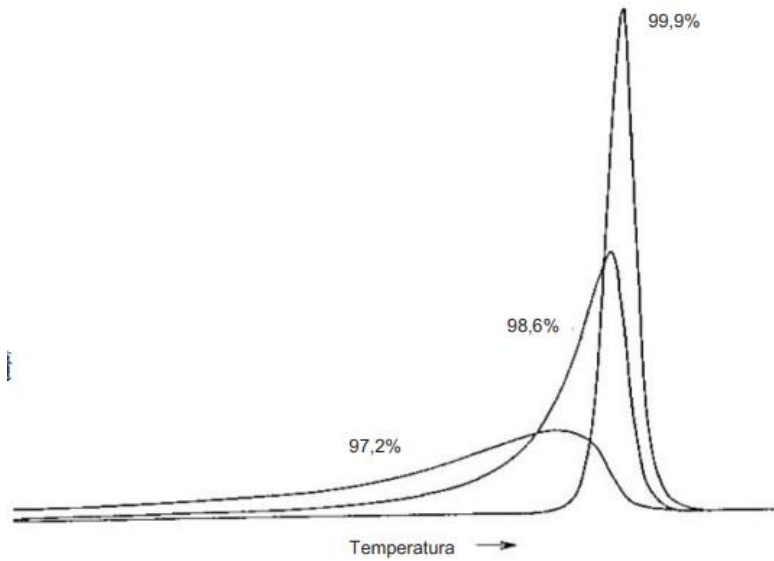


Figura 9. Efecto de la pureza en pico de fusión.

El fundamento para la determinación de la pureza por la técnica DSC supone que la impureza de una muestra es inmisible con la sustancia pura en el estado sólido y miscibles en estado líquido, formando un sistema eutéctico simple.

Al etiquetar la impureza como componente 2 y la sustancia pura como componente 1. La (ecuación 1) nos permite determinar la fracción molar de la impureza utilizando la propiedad coligativa del descenso de la temperatura de fusión por la presencia de una impureza.

$$x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde  $\Delta_{\text{fus}}H_m$  es la entalpía de fusión molar de la sustancia pura,  $R$  la constante de los gases,  $T_f$  la temperatura de fusión y  $T^*$  la temperatura de fusión de sustancia pura.

Si la disminución de la temperatura de fusión es pequeña  $T_f \approx T^*$  se obtiene la ecuación 2.

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T^*} = \frac{T^* - T_f}{T_f T^*} = \frac{\Delta T}{T_f T^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}} \quad \text{donde } \Delta T = T^* - T_f \quad (\text{Ec. 2})$$

Depejando  $x_2$  se obtiene la ecuación 3.

$$x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{R} \left( \frac{\Delta T}{T^{*2}} \right) \quad (\text{Ec. 3})$$

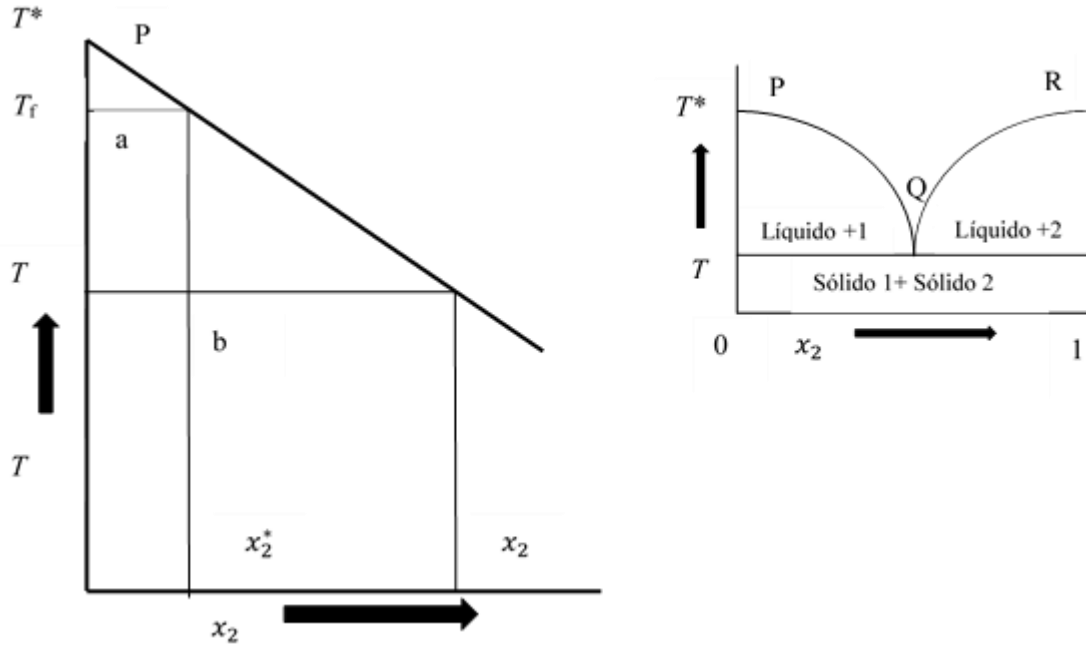


Figura 10. Diagrama eutéctico simple para la obtención de la fracción fundida ( $F$ ).

La figura 10 corresponde a la ampliación de un diagrama eutéctico simple en la región  $\overline{PQ}$ , que corresponde a la fracción molar de la impureza  $x_2$ . Este diagrama representa como descende la temperatura de fusión de un compuesto puro (componente 1) al aumentar la fracción molar de una impureza (componente 2), tal y como se ve en la sección **b** con respecto a la **a**.

Al examinar la figura se pueden detectar dos situaciones con respecto a la fracción fundida ( $F$ ) que esta definida por la (ecuación 4):

$$F = \frac{x_2^*}{x_2} \quad (\text{Ec. 4})$$

1. Cuando la muestra está completamente fundida, la temperatura medida en ese momento es mayor a la temperatura de fusión ( $T > T_f$ ), la fracción molar de la impureza en el líquido es la misma que la fracción molar de la muestra original ( $x_2 = x_2^*$ ).
2. Cuando la fracción fundida es menor a la unidad ( $x_2 < x_2^*$ ), la temperatura medida en ese momento será menor que la temperatura de fusión ( $T < T_f$ ).

Al sustituir  $x_2$  de la ecuación 3 en la ecuación 2, se obtiene la (ecuación 5):

$$F = \frac{x_2^* R T^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H_m (T^* - T_f)} \quad (\text{Ec. 5})$$

Despejando la ecuación 5 se obtiene la ecuación de van't Hoff (ecuación 6):

$$(T^* - T_f) = \frac{x_2^* R T^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H_m F}$$

$$T_f = T^* - \left( \frac{x_2^* R T^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H_m} \right) \frac{1}{F} \quad (\text{Ec. 6})$$

Al realizar un gráfico de la temperatura en relación con el recíproco de la cantidad fundida ( $1/F$ ) para muestras con purezas cercanas al 99.99% presenta una relación lineal. En el caso de muestras con menor pureza, se puede notar una curvatura; para este tipo de muestras, los rangos de fusión se amplían y resulta complicado identificar el punto de inicio de la fusión [24].

### 3.3 Termogravimetría.

El análisis termogravimétrico, por sus siglas en inglés TGA (*Thermogravimetric Analysis*) es un método de análisis térmico que se basa en la medición de la variación de la masa a lo largo del tiempo a medida que varía la temperatura, o en la variación de la masa cuando una temperatura es constante por un tiempo determinado [25].

Esta técnica tiene muchas aplicaciones dentro de las cuales se pueden mencionar las siguientes: cálculo de la tasa de descomposición de algún compuesto, determinación indirecta de la entalpía de sublimación, la entalpía de vaporización y la determinación de la estabilidad térmica de algún polímero plástico, gas o adhesivo en el intervalo de temperaturas en el que tendrá que funcionar para la detección temprana de algún defecto.

Esta técnica se puede llevar a cabo mediante dos metodologías los cuales son:

- Modo isotérmico: consiste en el registro de datos de pérdida de masa a determinadas temperaturas en intervalos de tiempo definidos, variando la velocidad de calentamiento de un período a otro dependiendo de la naturaleza de la muestra.
- Modo dinámico: consiste en el registro de datos de pérdida de masa a una velocidad de calentamiento constante en un intervalo de temperatura.

El equipo utilizado para calcular la entalpía de sublimación fue un analizador termogravimétrico TGA Q500 de la marca TA Instruments (figura 11) el cual consta de una balanza de dos brazos con una capacidad máxima de un gramo. En cada uno de los brazos se encuentra suspendido un crisol de platino, uno de ellos se toma como referencia y se ubica dentro de una cámara aislada con atmósfera de nitrógeno, el otro es el crisol donde irá la muestra a analizar y con la ayuda de un brazo mecánico (figura 12) se coloca en el horno hecho de cerámica. Este horno funciona como fuente de calentamiento alcanzando temperaturas de hasta 1273.15 K, se encuentra rodeado de un intercambiador de calor (figura 12) con el que se logra bajar la temperatura rápidamente después de cada experimento. Por último cuenta con un termopar (figura 12) con el cual se hace la medición de temperatura.



a)



b)

Figura 11. Analizador Termogravimétrico. a) horno cerrado. b) horno abierto.



Donde:

$\Delta H_{\text{trans}}$  es la entalpía de un cambio de fase.

$\frac{dP}{dT}$  es la variación de la presión a la temperatura en la que ocurre la transición.

$\Delta V_{\text{trans}}$  es el cambio de volumen asociado con la transición de fase.

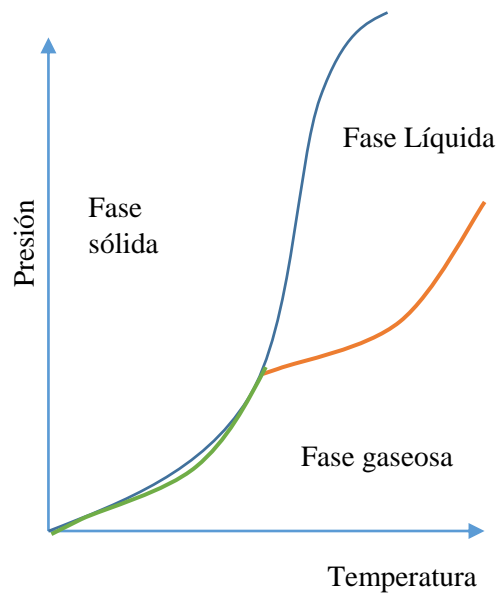


Figura 13. Diagrama de fases de un componente puro.

La ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación 8) es una forma específica de la ecuación de Clapeyron que se usa para presión de vapor de gases. Se deriva a partir de la ecuación general de Clapeyron y se utiliza cuando se quiere estudiar el cambio de presión de vapor con la temperatura a lo largo de las líneas de transición de vaporización y sublimación [3].

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{sub,vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde

$P_2$  y  $P_1$  son las presiones de vapor a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  respectivamente.

$\Delta_{\text{sub,vap}}H_m$  corresponde a la entalpía molar de sublimación o vaporización.

Mientras la ecuación de Langmuir describe cómo las moléculas de un gas se adsorben sobre una superficie sólida y cómo la cantidad de moléculas adsorbidas depende de la presión del gas.

Price y Hawkins [26] demostraron que usando la técnica de termogravimetría es posible determinar entalpías de cambios de fase correspondientes a la sublimación o vaporización, combinando la ecuación de Langmuir, con la ecuación de Clausius-Clapeyron. Así obteniendo la (ecuación 9):

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = B - \left(\frac{\Delta_{\text{sub,vap}}H_m}{R} \frac{1}{T}\right) \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde:

$\frac{dm}{dt} \cdot T$  es la tasa de pérdida de masa a una temperatura  $T$ .

$\Delta_{\text{sub,vap}}H_m$  corresponde a la entalpía molar de sublimación o vaporización.

$R$  es la constante universal de los gases.

$B$  es una constante que engloba todas las constantes presentes en las ecuaciones de Langmuir y Clausius-Clapeyron.

### 3.4 Calorimetría de combustión.

La calorimetría de combustión está enfocada en la determinación de la cantidad de energía liberada (calor de combustión) a partir de una reacción de combustión, ésta se produce por la reacción de una sustancia combustible formada por C, H, O con un comburente como el oxígeno gaseoso, produciendo dióxido de carbono y agua [27].

El experimento de calorimetría de combustión consta de una parte calorimétrica la cual permite determinar una cantidad de energía y una parte química que se encarga de la caracterización de los estados iniciales y finales. El equipo de calorimetría es utilizado para medir la cantidad de calor absorbido o liberado durante un proceso fisicoquímico, como reacciones químicas, cambios de fase o cambios de temperatura en una sustancia. Su función principal es cuantificar el calor intercambiado entre el sistema en estudio y su entorno, lo que

permite determinar variaciones de energía interna, entalpía, entre otras propiedades termodinámicas.

Tomando en cuenta la forma en la que fluye el calor entre la parte interna del calorímetro y su entorno, los calorímetros se clasifican en: adiabático, de flujo de calor e isoperibólico. [28]

- Calorímetro adiabático: el sistema bajo estudio se encuentra aislado térmicamente, lo que significa que no puede recibir ni perder calor hacia su entorno. Esto se logra generalmente mediante el uso de materiales aislantes y un diseño que minimiza la pérdida de calor. Provocando que la conductividad térmica se mantenga lo más bajo posible.
- Calorímetro de flujo de calor: Este calorímetro permite detectar y cuantificar el calor que pasa a través de una pared, material o interfase entre dos medios bajo condiciones de flujo constante de calor.
- Calorímetro isoperibólico: En este calorímetro su parte interna se encuentra rodeada por una chaqueta a temperatura constante regulada por un termostato, provocando que la temperatura de los alrededores sea constante.

En este trabajo se utilizó un calorímetro de combustión isoperibolico de bomba estática, este consta de una bomba calorimétrica (figura 14) de acero inoxidable. La tapa se mantiene en su posición mediante un fuerte cierre de rosca; el recipiente se hace hermético al gas mediante arandelas. La tapa está provista de dos canales por los cuales entra y sale el oxígeno, además contiene dos electrodos que conducen la corriente eléctrica durante la ignición (C1, C2), además en uno de ellos se suspende el crisol (C1) en el que se encontrará la sustancia a analizar.

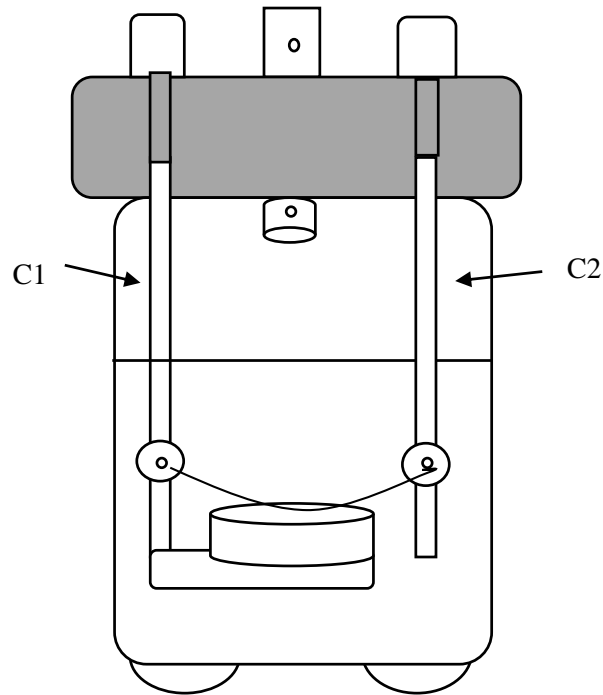


Figura 14. Bomba calorimétrica.

El calorímetro utilizado para este estudio consta de los siguientes componentes (figura 15); la bomba de combustión donde se encuentra el compuesto en forma de pastilla, esta bomba se coloca dentro de una cubeta calorimétrica que está hecha de acero inoxidable la cual se llena con dos kilogramos de agua destilada, esta cubeta se introduce en una chaqueta calorimétrica la cual se encuentra recubierta por una capa de poliuretano y una caja de madera con el objetivo de minimizar la transferencia de energía con los alrededores. La chaqueta se cierra con una tapa que contiene un agitador que está conectado a un motor de agitación que tiene la finalidad de mantener constante la temperatura de la chaqueta, un termistor, una resistencia eléctrica y conexiones para llevar a cabo la ignición de la pastilla. Por último, la chaqueta calorimétrica mantiene un flujo de agua con una temperatura de 25 °C la cual es bombeada constantemente a partir de un equipo termostato de circulación LAUDA serie RC 20 CS de la marca Brinkman (figura 16).

El registro de la temperatura de la cubeta se lleva a cabo con un termistor modelo Hart Scientific 5610, que se encuentra acoplado a un multímetro Agilent HP 34420A que registra datos de resistencia. Los valores de resistencia eléctrica registrados son transformados a valores de temperatura por medio de la (ecuación 10).

$$\frac{1}{T} = A_0 + A_1 \ln R + A_2 \ln R^2 + A_3 \ln R^3 \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde  $T$  es la temperatura en Kelvin,  $R$  es la resistencia en Ohms  $A_0, A_1$  y  $A_2$  son constantes con los siguientes valores  $A_0 = 1.1470783 \times 10^{-3}$ ,  $A_1 = 2.20286776 \times 10^{-4}$ ,  $A_2 = -7.8191371 \times 10^{-9}$  [29].

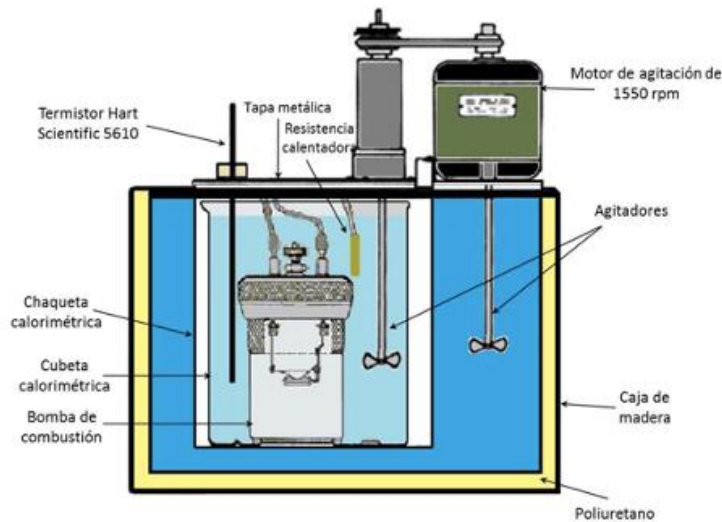


Figura 15. Elementos que conforman al calorímetro isoperibólico.



Figura 16. Equipo termostato de circulación.

### 3.4.1 Termograma de un experimento de combustión.

La energía liberada en la reacción de combustión ocasiona un aumento de la temperatura del agua que rodea a la bomba de combustión. El agua es el medio en el cual se mide la temperatura en función del tiempo antes, durante y después del proceso de combustión. Al

graficar el incremento de temperatura con respecto al tiempo se obtiene un termograma similar al que se muestra en la figura 17.

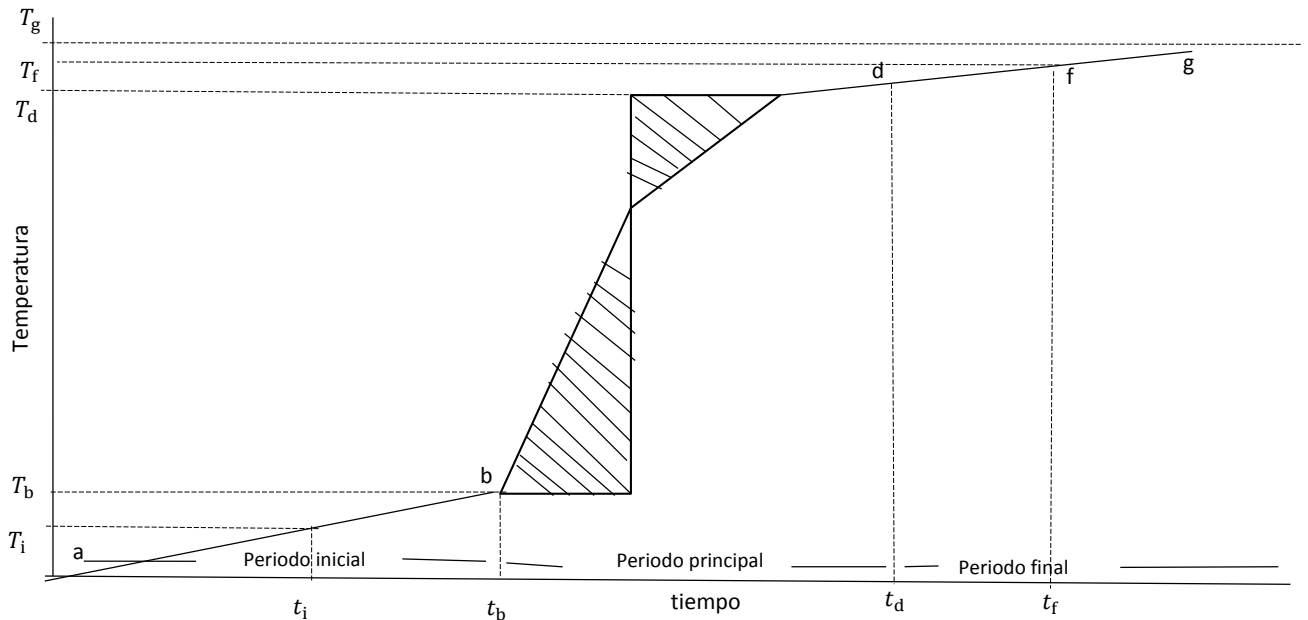


Figura 17. Termograma característico de un experimento de combustión.

Donde:

$T_i$  y  $t_i$  son la temperatura y tiempo inicial del experimento.

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

$T_d$  y  $t_d$  son la temperatura y tiempo final de la reacción de combustión.

$T_f$  y  $t_f$  son la temperatura y tiempo final del experimento.

$T_g$  es la temperatura de la chaqueta calorimétrica.

El termograma consta de tres periodos:

- Periodo inicial  $a \rightarrow b$ : en este periodo el incremento de temperatura se debe a la agitación, al calentamiento en el sensor de medición y a la transferencia de energía entre el calorímetro y los alrededores.
- Periodo principal  $b \rightarrow d$ : en este periodo el incremento de temperatura se debe a la reacción de combustión dentro de la bomba, además de los factores antes mencionados y la descarga eléctrica usada para iniciar la reacción de combustión.

- Periodo final d→g: El incremento de temperatura en este periodo se debe a los mismos factores que en el periodo inicial (a→b).

Para determinar el incremento de temperatura que involucró únicamente a la reacción de combustión, es necesario hacer una corrección de temperatura la cual está dada por la ecuación 11.

$$\Delta T_c = T_d - T_b + \Delta T_{\text{corr}} \quad (\text{Ec. 11})$$

$\Delta T_c$ : es la corrección del incremento de la temperatura.

$T_d$ : es la temperatura final de la reacción de combustión.

$T_b$ : es la temperatura inicial de la reacción de combustión.

$\Delta T_{\text{corr}}$ : corresponde al incremento de la temperatura

En este trabajo se usó el método de Regnault-Pfaundler [30] para calcular la temperatura corregida (Anexo 1).

### 3.5 Datos termoquímicos reportados del 4-Nitrobenzoniitrilo

El compuesto 4-Nitrobenzoniitrilo fue reportado previamente por Roux *et al.* [14, 31] en ese trabajo se utilizó el compuesto previamente purificado por recristalización en una disolución de etanol. Una vez purificado se determinó la entalpía de fusión, capacidad calorífica y la pureza del compuesto utilizando un DSC Perkin-Elmer Pyris 1. La entalpía de sublimación se determinó con un equipo de efusión de Knudsen y la energía de combustión con un calorímetro isoperibólico de micro bomba estática.

En la tabla 2 se presentan tales valores.

Tabla 2. Valores reportados del 4-Nitrobenzoniitrilo a 298.15K por Roux *et al* [14].

$x$ fracción molar	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{c_p}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$-\frac{\Delta_c u^\circ (\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\circ (\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
0.9992	24.31 ± 0.06	1.141	91.1 ± 1.3	23.2962 ± 0.0098	213.1 ± 4.0

# 4. Desarrollo Experimental

## 4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El equipo que se utilizó fue calibrado en trabajos previos con una calibración tipo Tzero, que consiste en dos etapas de calibración separadas. En la primera etapa, se ejecutó un método programado con los portaceldas vacíos, y luego se repitió el mismo procedimiento, pero colocando dos discos de zafiro, uno como referencia y otro como muestra, con el fin de determinar los valores de capacitancia y resistencia para cada portaceldas. La segunda etapa de calibración consistió un análisis utilizando un método preestablecido para un estándar con una entalpía de fusión o transición conocida evaluando su endoterma de fusión para determinar una constante de celda. Los estándares utilizados en la calibración fueron el indio, el galio, el adamantano, el estaño y el hexano así definiendo el intervalo de valores de temperatura en el que se pueden realizar los experimentos.

Una vez completados estos procedimientos, se realizó un análisis preliminar por calorimetría diferencial de barrido de los compuestos 4-Nitrobenzoniitrilo y 4-Aminobenzoniitrilo para observar su comportamiento térmico, posible descomposición y pureza la cual debe ser igual o mayor al 99.9% debido a que así se podrá asegurar que las impurezas del compuesto no afecten a la determinación de la entalpía de fusión del compuesto debido a la propiedad coligativa de descenso de la temperatura de fusión.

Después de los análisis previos se observó que el 4-Nitrobenzoniitrilo tuvo una pureza de 99.8% mientras que el 4-Aminobenzoniitrilo una pureza de 99.75% por lo tanto, se concluyó que ambos reactivos requerían ser purificados. En el caso del 4-Nitrobenzoniitrilo se realizaron pruebas de solubilidad con etanol, isopropanol, acetato de etilo, acetona, en el cual el mejor porcentaje de purificación se obtuvo mediante el método de recristalización en una mezcla de etanol agua en una proporción 1:1 asegurando el mayor rendimiento. Para el 4-Aminobenzoniitrilo se utilizó un método de sublimación utilizando un dedo frío (figura 18) Esta técnica consiste en calentar el compuesto en un compartimento a través de la conducción de calor por medio de una celda caliente, provocando la sublimación del compuesto, el cual se dirige a un tubo de vidrio frío, condensando y adheriéndose al dedo.



Figura 18. Dedo frío

En la tabla 3 se muestran los valores de rendimiento de las purzas previas determinadas por la técnica de calorimetría diferencial de barrido así como el método de purificación.

Tabla 3. Purificación de los compuestos estudiados.

Compuesto	Pureza inicial	Método de purificación	Pureza final	Rendimiento
4-Nitrobenzonitrilo	99.8%	Recristalización agua-etanol	99.99%	80%
4-Aminobenzonitrilo	99.75%	Sublimación	99.99%	82%

Una vez purificados los compuestos, se llevaron a cabo cinco experimentos de fusión de cada compuesto. Para ello, utilizando una balanza Mettler Toledo UMX2 (presición  $\pm 0.1\mu\text{g}$ ) se pesaron masas de entre 1 a 3 mg de la muestra, éstas se colocaron en celdas de aluminio cerradas con una prensa.

En cada experimento se colocó en el horno del DSC una celda con muestra junto con una celda vacía (celda de referencia), posteriormente se programó el equipo en los intervalos de

temperatura que aparecen en la tabla 4, los experimentos se llevaron a cabo bajo un flujo de nitrógeno de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

Tabla 4. Metodologías utilizadas para la determinación de las purezas, entalpías de fusión y temperaturas de fusión de los compuestos estudiados en este trabajo.

	4-Nitrobenzoniitrilo	4-Aminobenzoniitrilo
Temperatura inicial/ °C	25	25
Velocidad de calentamiento/ °C·min <sup>-1</sup>	3	3
Temperatura final/ °C	170	100

Después del experimento se obtuvo un termograma como el que se muestra en la figura 19, en este se observa un gráfico que representa el flujo de energía en función de la temperatura del compuesto; el pico que se muestra corresponde a la energía liberada como consecuencia de un cambio de fase sólido-líquido del compuesto.

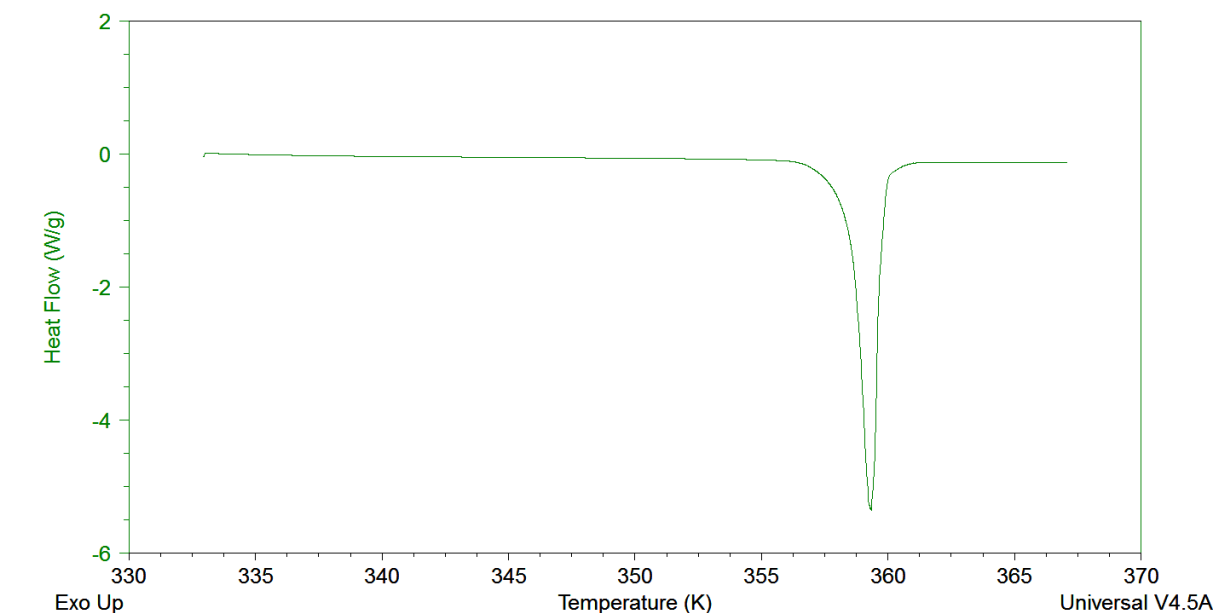


Figura 19. Termograma representativo obtenido por DSC del 4-Aminobenzoniitrilo

## 4.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).

El equipo de termogravimetría se limpió y calibró antes de realizar los experimentos. De manera general la calibración se realiza de la siguiente forma: primero se realiza la calibración en masa utilizando masas certificadas de referencia de 100 mg y 1000 mg estas fueron certificadas por el proveedor. Posteriormente se realiza una calibración de temperatura, donde se evalúa la pérdida aparente de masa de alumel-níquel como material de referencia a distintas temperaturas hasta llegar a su temperatura de Curie, la cual es, la temperatura donde un metal deja de tener atracciones paramagnéticas Este procedimiento implica comparar la temperatura de transición observada experimentalmente contra la temperatura teórica.

Los experimentos de TGA se llevaron a cabo en un crisol de platino que previamente se colocó durante 3 minutos en una llama proveniente de un tanque de gas butano-propano para eliminar los posibles residuos provenientes de experimentos anteriores, de esta manera se evita la contaminación de la muestra, a continuación se dejó enfriar y posteriormente se colocó la balanza del equipo para tararse. Después se depositaron entre 10 a 13 mg de muestra para el 4-Nitrobenzotrilo y entre 13 a 16 mg para el 4-Aminobenzotrilo por cada experimento, los experimentos se realizaron bajo un flujo de nitrógeno de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

Por último, se programó el equipo con metodologías diferentes por compuesto las cuales se pueden ver en la tabla 5.

Tabla 5. Metodologías ocupadas en el equipo de termogravimetría para los compuestos 4-Nitrobenzotrilo y 4-Aminobenzotrilo.

	4-Nitrobenzotrilo	4-Aminobenzotrilo
Temperatura inicial/ °C	25	25
Velocidad de calentamiento/ °C·min <sup>-1</sup>	10	10
Temperatura final/ °C	152	195

En la figura 20 se observa un perfil termogravimétrico característico del compuesto 4-Aminobenzonitrilo; en él se observan dos gráficos, el color verde representa la pérdida de masa del compuesto analizado en función de la temperatura, y el azul la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura.

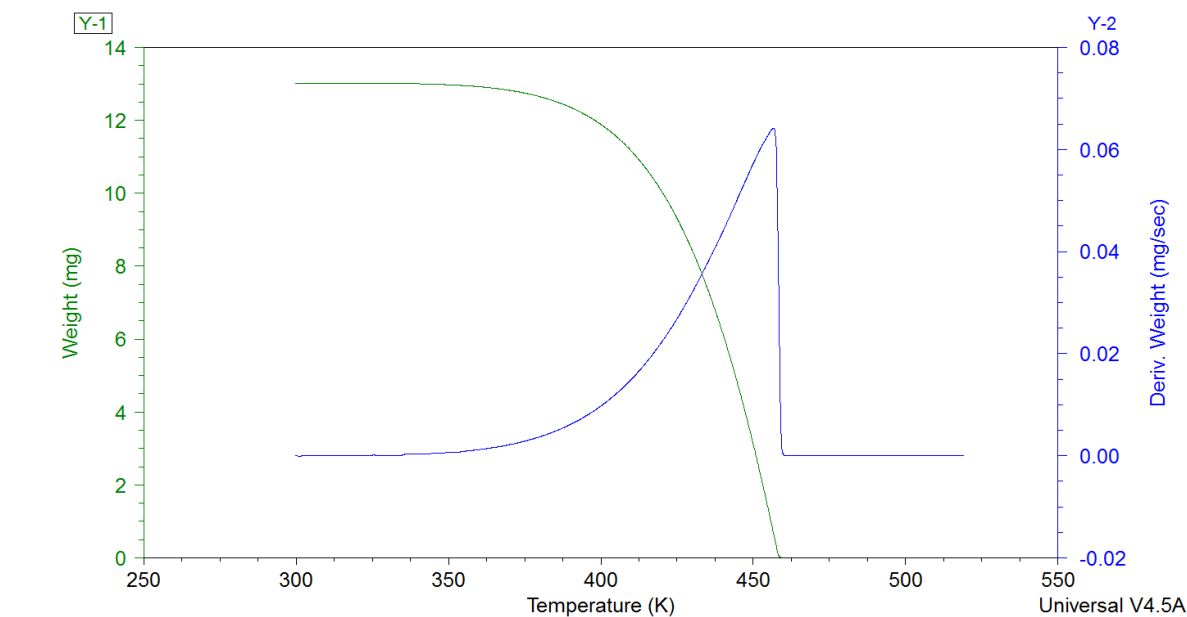


Figura 20. Perfil termogravimétrico representativo del 4-Aminobenzonitrilo de TGA.

### 4.3 Calorimetría de combustión.

En los experimentos de combustión se utilizó un calorímetro con bomba estática previamente calibrado con ácido benzoico, obteniendo un equivalente calorimétrico de  $(10090.8 \pm 0.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})$ , el cual fue determinado de un trabajo previo [32]. Para iniciar los experimentos de combustión de los compuestos fue necesario establecer las condiciones experimentales de masa, presión e incremento de temperatura requeridos para lograr una combustión completa. Lo anterior tomando como base las condiciones sugeridas por Roux *et al.* [14].

Una vez determinadas las condiciones experimentales, se realizaron cinco experimentos utilizando un aproximado de 0.650 g del compuesto en polvo que luego se comprimió con un empastillador y una prensa (figura 21) para obtener una pastilla.



a)



b)

Figura 21. Instrumentos utilizados para comprimir pastillas. a) empastillador b) prensa.

Una vez formada la pastilla, se midieron y cortaron 5 cm de alambre de platino y 10 cm de hilo de algodón. Posteriormente el hilo de alambre de platino junto al crisol de platino, fueron colocados durante cinco minutos a llama directa con la finalidad de eliminar residuos de experimentos previos que puedan afectar las mediciones. Después se dejaron enfriar durante 5 minutos a temperatura ambiente, se pesaron junto al hilo de algodón y la pastilla (esta última dentro del crisol de platino), y con la ayuda de una jeringa se colocaron 0.2 g de parafina encima de la pastilla. Se armó el cabezal de la bomba que se muestra en la figura 22. Primero conectando el hilo de platino en los electrodos, luego se colocó el crisol con pastilla en la base del cabezal y por último se amarró por un lado el hilo de algodón en el hilo de platino mientras el otro extremo envolvió la pastilla.



Figura 22. Cabezal de bomba estática y crisol.

Se colocó 1 cm<sup>3</sup> de agua desionizada en la base de la bomba, se puso el cabezal y se cerró la bomba, se purgó durante 5 minutos con oxígeno de alta pureza con la finalidad de retirar el aire que hay contenido y luego se llenó hasta llegar a 35 atmósferas de presión según lo indicado en el artículo reportado por Roux *et al.* [14]. Una vez armada la bomba se ubicó dentro de la cubeta calorimétrica (figura 23) y ésta fue llenada con 2 kilogramos de agua destilada a una temperatura cercana a 21 °C.



Figura 23. Cubeta calorimétrica.

Se colocó la cubeta dentro de la chaqueta calorimétrica (figura 24), se conectaron los electrodos en el cabezal de la bomba los cuales a su vez se conectaron a una unidad de ignición, enseguida se colocó la tapa en la chaqueta calorimétrica y se conectó el motor que realiza la agitación.



Figura 24. Chaqueta calorimétrica.

Se introdujo por un orificio de la tapa de la chaqueta el termistor, con la finalidad de medir la temperatura del agua cada 10 segundos. Una vez que la temperatura del agua estuvo aproximadamente a  $21.8\text{ }^{\circ}\text{C}$  se dejó transcurrir un periodo de estabilización durante 30 minutos. Una vez transcurrido el periodo de estabilización se empezó un conteo de 60 lecturas de temperatura para establecer el periodo inicial de combustión. Una vez en la lectura 60 se suministró la energía necesaria para iniciar la combustión continuando con el registro de lecturas hasta llegar a 180. Al terminar el experimento de combustión, se retiró la bomba del calorímetro y se despresurizó abriendo la válvula para extraer el oxígeno. Debido a que un producto de la reacción de combustión del compuesto es ácido nítrico, el interior de la bomba fue enjuagada con agua destilada y la disolución fue recolectada y aforada en un matraz volumétrico de 100 ml con agua destilada, ésta se valoró volumétricamente con una disolución de hidróxido de sodio a una concentración de 0.02 M y como indicador se utilizó fenolftaleína.

# 5. Resultados

## 5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido.

En la figura 25 se puede apreciar el termograma que se obtuvo para el compuesto 4-Nitrobenzonitrilo, en el cual se pueden apreciar dos picos distintos. El primer pico se encuentra a 384.14 K y se observa pequeño y angosto, el segundo se encuentra a 420.65 K es de mayor tamaño que el primero.

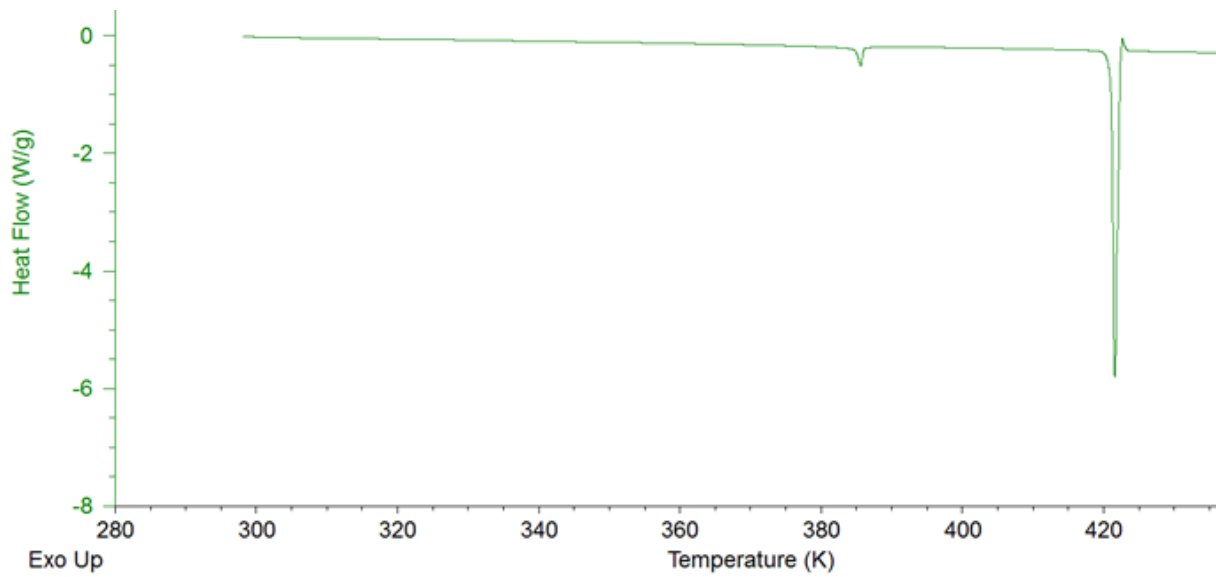


Figura 25. Termograma de fusión del compuesto 4-Nitrobenzonitrilo.

A partir del análisis del termograma anterior se calculó la pureza, la entalpía de fusión y la temperatura de fusión en cada uno de los cinco experimentos. Además, se calculó la entropía de fusión dividiendo la entalpía de fusión entre la temperatura de fusión.

Roux *et al* [14] reportan una transición sólido-sólido a 386 K, y a una temperatura de 420 K el cambio sólido-líquido.

La tabla 6 muestra los resultados obtenidos por cada experimento, así como el promedio e incertidumbre estándar la cual se calculó dividiendo la desviación estándar entre la raíz cuadrada del número de experimentos (ecuación 12).

$$u = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde

$u$  es la incertidumbre estándar.

$\sigma$  es la desviación estándar.

$n$  es el número de experimentos

Tabla 6. Datos experimentales obtenidos de fracción molar, temperatura de transición, temperatura y entalpía de fusión del compuesto 4-Nitrobenzonitrilo.

Experimento	$x$ fracción molar	$T_{\text{trs}}$ K	$T_{\text{fus}}$ K	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}S(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
1	0.9993	384.09	421.34	19.52	21.58
2	0.9991	384.72	421.34	19.85	21.22
3	0.9997	384.77	421.32	18.29	23.03
4	0.9999	384.93	421.27	18.15	23.21
5	0.9999	384.97	421.27	18.17	23.18
Promedio	$0.9996 \pm 0.0002$	$384.70 \pm 0.16$	$421.31 \pm 0.02$	$18.80 \pm 0.37$	$44.61 \pm 0.87$

Incertidumbre estándar obtenida a través de la ecuación 12.

Además, Roux *et al* [14] reporta dos cambios de transición a una temperatura de 349 K y 366.7 K, mientras que en el termograma obtenido en el presente trabajo no se ven dichas transiciones, esto podría deberse al tipo de calorímetro utilizado, en su caso un DSC Perkin Elmer Pyris 1, Roux *et al.* [14]. Por otro lado, los autores reportan un cambio de menor energía el cual no se detecta en este trabajo (figura 26).

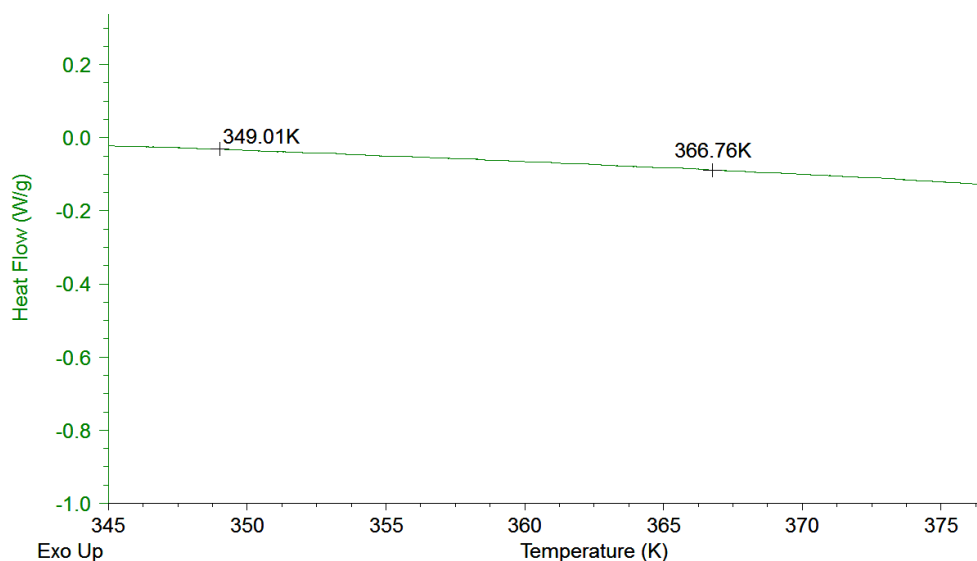


Figura 26. Línea base del termograma del compuesto 4-Nitrobenzotrilo con una velocidad de calentamiento de 3 K/min.

Debido a lo anterior, se optó hacer otro análisis por calorimetría diferencial de barrido con una velocidad de calentamiento de 0.5 K/min hasta 373 K con el objetivo de observar los cambios de transición vítrea reportados en la literatura, obteniendo el termograma que se puede ver en la figura 27, no se encontró un cambio relevante en la línea base.

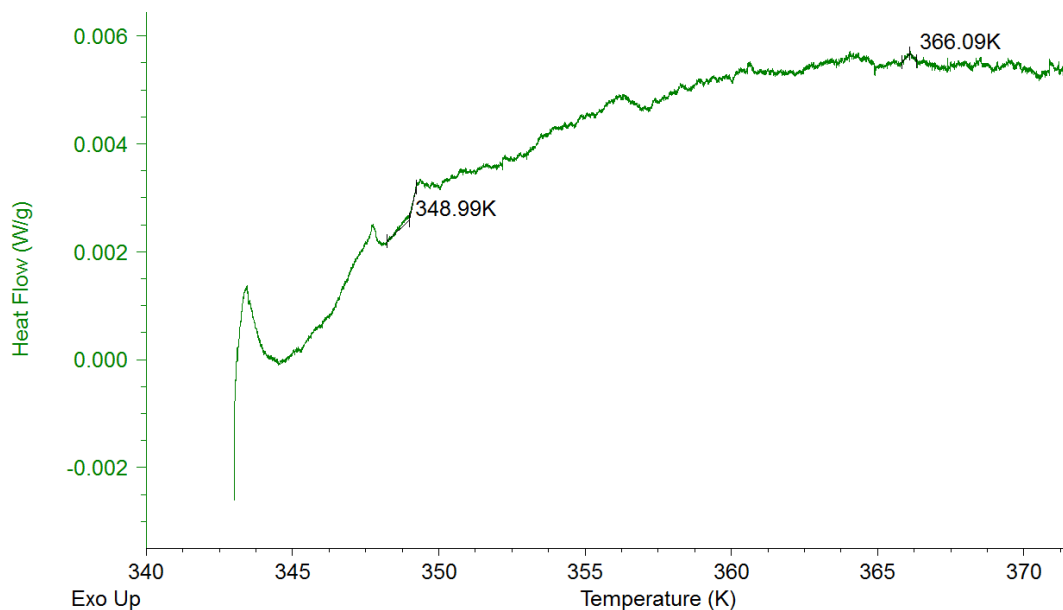


Figura 27. Línea base de termograma del 4-Nitrobenzotrilo a una velocidad de 0.5 K/min.

En la tabla 7 se observan los datos reportados por Roux *et al* [14] y los obtenidos en este trabajo, se puede observar los datos de entalpía de fusión, temperatura de fusión, temperatura de transición a 380 K, entropía de fusión y fracción molar.

Tabla 7. Comparación de los valores de temperatura de transición, temperatura de fusión, entropía de fusión y entalpía de fusión del compuesto 4-Nitrobenzonitrilo.

$x$ fracción molar	Técnica	$T_{\text{trans}}$ K	$T_{\text{fus}}$ K	$\Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}})$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{fus}}S_m(T_{\text{fus}})$ J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>	Referencia
0.9992	DSC	386.00 ± 0.10	420.06 ± 0.20	17.73 ± 0.06	42.15 ± 0.14	[14]
0.9996±0.0002	DSC	384.70 ± 0.16	421.31 ± 0.02	18.80 ± 0.37	44.61 ± 0.87	Este trabajo

Incertidumbre estándar obtenida a través de la ecuación 12.

Tal como se presentan los resultados de la tabla 7, los valores reportados por Roux *et al*, [14] comparados con los de este trabajo difieren solo 1.07 kJ·mol<sup>-1</sup> en la entalpía de fusión, por otra parte, la diferencia entre las temperaturas de fusión es de 1.25 K, estas diferencias pueden tener su origen en factores como la pureza, la calibración del equipo y diferencias en la metodología.

En la tabla 8 se encuentran datos experimentales de entalpía de fusión, entropía de fusión y temperatura de fusión del compuesto 4-Aminobenzonitrilo, así como su promedio y su incertidumbre estándar.

La figura 28 muestra un termograma del compuesto 4-Aminobenzonitrilo antes de purificar mientras la figura 29 muestra un termograma del compuesto después de purificar, estos contienen un pico que corresponde al proceso fusión. La forma y la definición del pico de la segunda figura representa una alta pureza del compuesto.

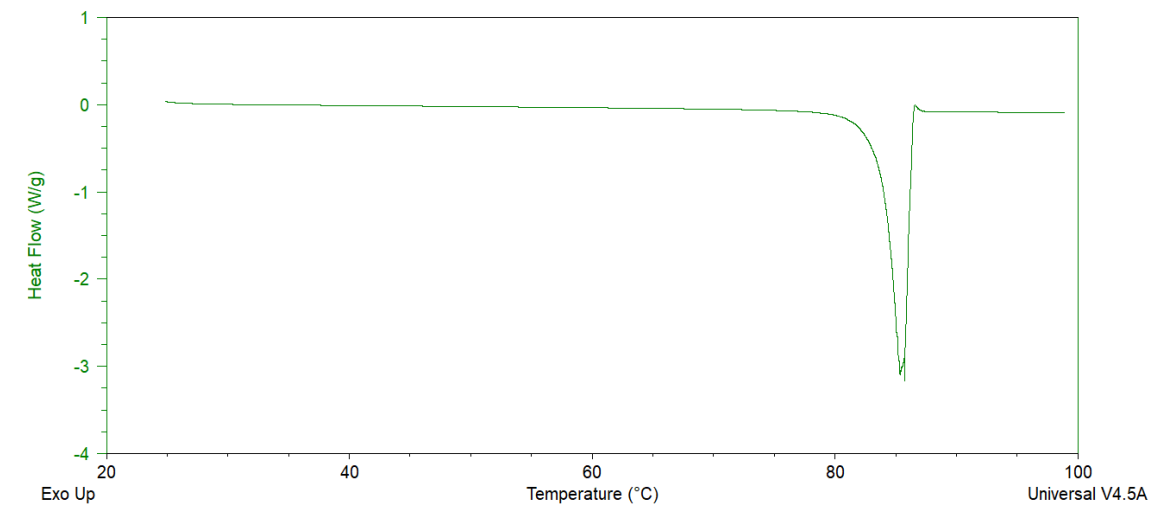


Figura 28. Termograma del compuesto 4-Aminobenzonitrilo antes de purificar a una velocidad de calentamiento de 3°C/min

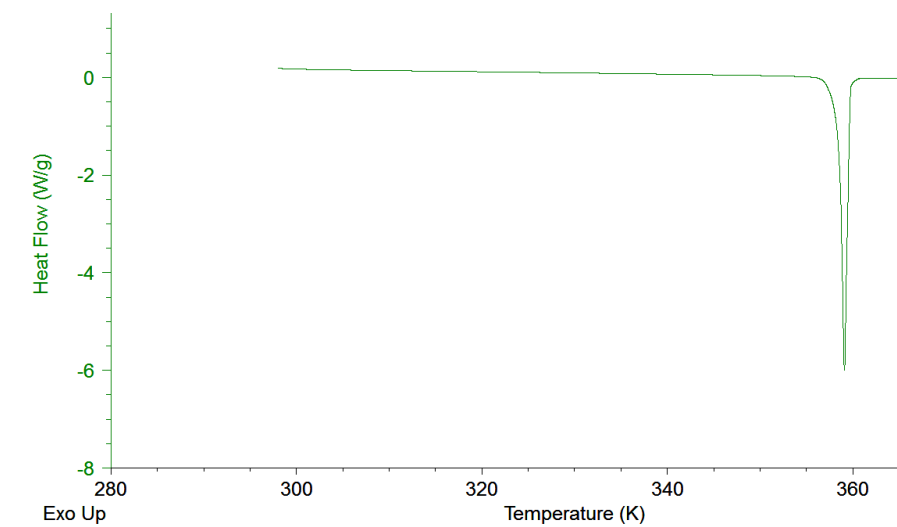


Figura 29. Termograma del compuesto 4-Aminobenzonitrilo después de purificar a una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

Tabla 8. Datos de pureza, temperatura, entalpía y entropía de fusión del compuesto 4-Aminobenzonitrilo.

Experimento	$x$ Fracción molar	$T_{fus}$ K	$\Delta_{fus}H(T_{fus})$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{fus}S(T_{fus})$ J · mol <sup>-1</sup> * K <sup>-1</sup>
1	0.9990	359.67	16.85	46.85
2	0.9995	359.66	16.45	45.74
3	0.9995	359.73	16.33	45.40
4	0.9994	359.92	16.29	45.26
5	0.9994	360.07	15.88	44.10
Promedio	0.9994±0.0001	359.81±0.08	16.36±0.16	45.47±0.44

Incertidumbre estándar obtenida a través de la ecuación 12.

## 5.2 Análisis Termogravimétrico.

Utilizando la técnica de termogravimetría bajo régimen dinámico de temperatura, se analizó la tasa de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) en función de la temperatura de la fase cristalina para el 4-Nitrobenzonitrilo.

En la figura 30 se muestra el perfil termogravimétrico obtenido en el primer experimento. En éste se observan dos líneas, la línea verde indica la pérdida de masa en función de la temperatura mientras la línea azul indica la velocidad con la que se pierde la masa en función de la temperatura.

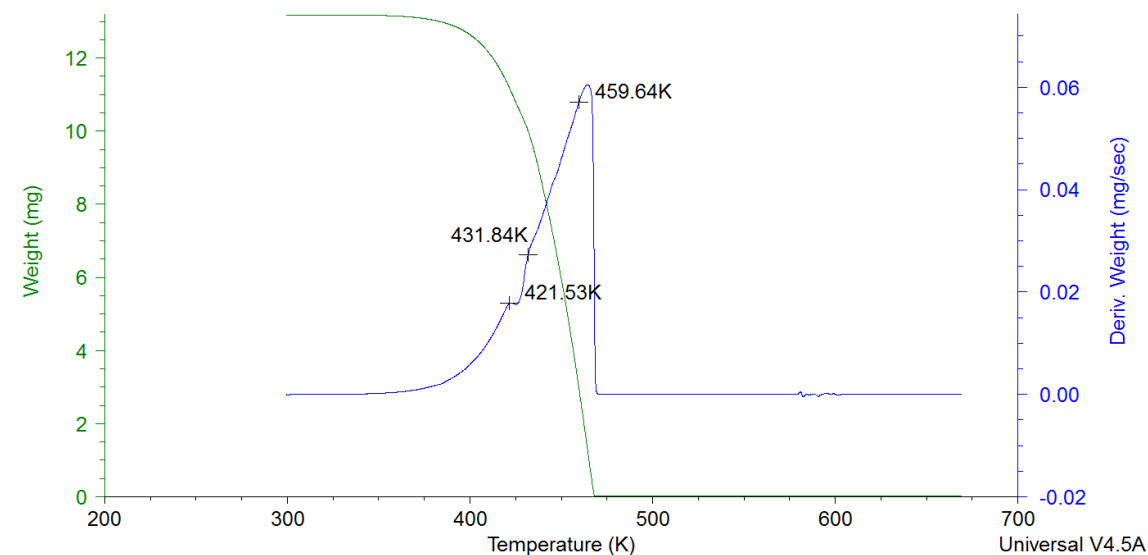


Figura 30. Perfil termogravimétrico de 4-Nitrobenzotrilo.

A través de la línea azul se aprecia que el compuesto 4-Nitrobenzotrilo pierde masa de forma constante hasta alcanzar los 421.53 K, que corresponde a la temperatura de fusión del compuesto. Con estos datos de pérdida constante de masa, se calculó la entalpía de cambio de fase sólido-gaseoso con la ecuación 9.

En las tablas 9-13 se muestran los datos de velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura, el logaritmo natural de la velocidad de pérdida de masa, el inverso de temperatura, así como la ecuación de la línea recta del ajuste del  $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$  vs  $T^{-1}$ .

Tabla 9. Experimento 1 por TGA del compuesto 4-Nitrobenzotrilo.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{\left(\frac{dm}{dt}\right) \cdot 10^{10}}{kg \cdot s^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$	$\frac{\left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3}{K^{-1}}$
354.15	16.4258	2.9810	-16.0639	2.8237
356.15	16.4219	3.4964	-15.8988	2.8078
358.15	16.4174	4.0975	-15.7345	2.7921
360.15	16.4121	4.7388	-15.5836	2.7766
362.15	16.4058	5.5597	-15.4183	2.7613
364.15	16.3986	6.5376	-15.2507	2.7461
366.15	16.3901	7.5826	-15.0970	2.7311

368.15	16.3804	8.7016	-14.9539	2.7163
370.15	16.3692	9.9747	-14.8119	2.7016
372.15	16.3564	11.3249	-14.6795	2.6871
374.15	16.34169	12.9427	-14.5407	2.6727
$\ln(dm/dt \cdot T) = -10.1410 \cdot T^{-1} + 12.6900$				
$R^2 = 0.9996$				

Tabla 10. Experimento 2 por TGA del compuesto 4-Nitrobenzonitrilo.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(\frac{dm}{dt}) \cdot 10^{10}}{kg \cdot s^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$	$\frac{(\frac{1}{T}) \cdot 10^3}{K^{-1}}$
354.15	14.7431	2.5754	-16.2101	2.8237
356.15	14.7396	3.2434	-15.9739	2.8078
358.15	14.7355	3.6811	-15.8417	2.7921
360.15	14.7306	4.3578	-15.6674	2.7766
362.15	14.7250	4.9531	-15.5338	2.7613
364.15	14.7187	5.7137	-15.3854	2.7461
366.15	14.7112	6.6329	-15.2308	2.7311
368.15	14.7025	7.6598	-15.0814	2.7163
370.15	14.6927	8.7195	-14.9464	2.7016
372.15	14.6815	9.9663	-14.8073	2.6871
374.15	14.66884	11.2547	-14.6804	2.6727
$\ln(dm/dt \cdot T) = -9.9217 \cdot T^{-1} + 11.8800$				
$R^2 = 0.9981$				

Tabla 11. Experimento 3 por TGA del compuesto 4-Nitrobenzonitrilo.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(\frac{dm}{dt}) \cdot 10^{10}}{kg \cdot s^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$	$\frac{(\frac{1}{T}) \cdot 10^3}{K^{-1}}$
354.15	11.6577	2.2775	-16.3331	2.8237
356.15	11.6547	2.6802	-16.1646	2.8078
358.15	11.6511	3.1633	-15.9933	2.7921
360.15	11.6472	3.7227	-15.8249	2.7766
362.15	11.6422	4.3020	-15.6747	2.7613
364.15	11.6368	4.9897	-15.5209	2.7461
366.15	11.6302	5.7934	-15.3661	2.7311

368.15	11.6227	6.6538	-15.2222	2.7163
370.15	11.6140	7.8373	-15.0530	2.7016
372.15	11.6041	9.0256	-14.9065	2.6871
374.15	11.5923	10.3555	-14.7637	2.6727
$\ln(dm/dt \cdot T) = -10.3630 \cdot T^{-1} + 12.9590$ $R^2 = 0.9998$				

Tabla 12. Experimento 4 por TGA del compuesto 4-Nitrobenzonitrilo.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(\frac{dm}{dt}) \cdot 10^{10}}{kg \cdot s^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$	$\frac{(\frac{1}{T}) \cdot 10^3}{K^{-1}}$
354.15	13.0542	2.3620	-16.2966	2.8237
356.15	13.0512	2.7004	-16.1571	2.8078
358.15	13.0477	3.2226	-15.9747	2.7921
360.15	13.0433	3.8894	-15.7811	2.7766
362.15	13.0384	4.4945	-15.6309	2.7613
364.15	13.0326	5.1122	-15.4967	2.7461
366.15	13.0259	5.9032	-15.3473	2.7311
368.15	13.0182	6.8948	-15.1866	2.7163
370.15	13.0092	7.8754	-15.0482	2.7016
372.15	12.9990	9.1082	-14.8974	2.6871
374.15	12.9873	10.4809	-14.7516	2.6727
$\ln(dm/dt \cdot T) = -10.2450 \cdot T^{-1} + 12.6590$ $R^2 = 0.9991$				

Tabla 13. Experimento 5 por TGA del compuesto 4-Nitrobenzonitrilo.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(\frac{dm}{dt}) \cdot 10^{10}}{kg \cdot s^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$	$\frac{(\frac{1}{T}) \cdot 10^3}{K^{-1}}$
354.15	12.0262	2.1179	-16.4057	2.8237
356.15	12.0233	2.6264	-16.1849	2.8078
358.15	12.0200	3.0294	-16.0365	2.7921
360.15	12.0159	3.7226	-15.8249	2.7766
362.15	12.0112	4.3664	-15.6598	2.7613
364.15	12.0055	5.0821	-15.5026	2.7461
366.15	11.9988	6.0159	-15.3284	2.7311

368.15	11.9910	6.9333	-15.1810	2.7163
370.15	11.9820	8.0950	-15.0207	2.7016
372.15	11.9716	9.3366	-14.8726	2.6871
374.15	11.9596	2.1179	-16.4057	2.8237
$\ln(dm/dt \cdot T) = -10.9860 T^{-1} + 14.6800$				
$R^2 = 0.9985$				

Como se muestra en la figura 31 al graficar el logaritmo de la velocidad de pérdida de masa  $\ln(dm/dt \cdot T)$  en función del inverso de la temperatura ( $1/T$ ), se obtiene una ecuación de la línea recta.

Al comparar la ecuación de Langmuir Clausius-Clapeyron (ecuación 13) con la ecuación de la línea recta ( $y=b+ m \cdot a$ ) podemos observar que la pendiente es igual al cociente de la entalpía de cambio de fase entre la constante  $R$ .

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = B - \left(\frac{\Delta_{\text{sub,vap}} H_m}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (\text{Ec.13})$$

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ y \end{array} = \begin{array}{c} \uparrow \\ b + \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ m \cdot a \end{array}$$

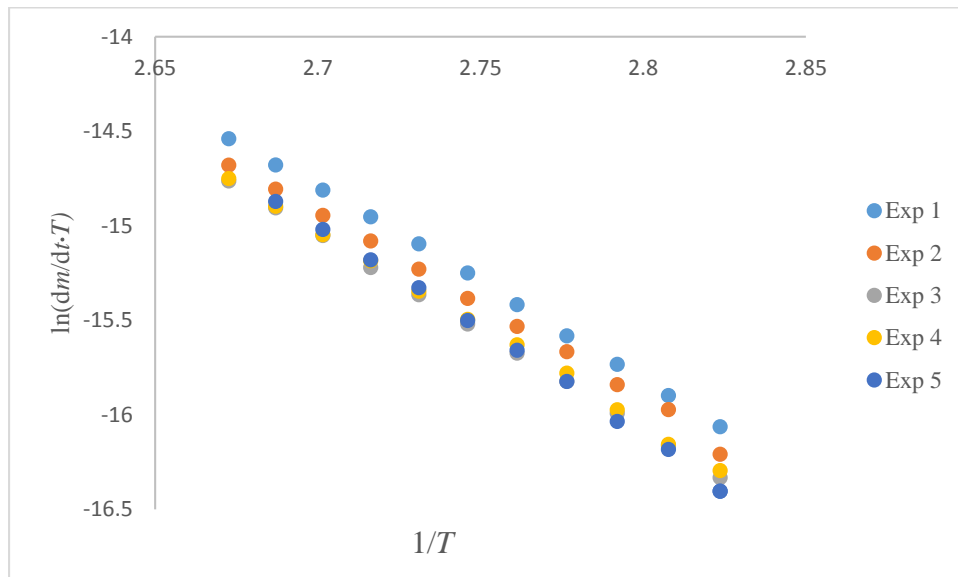


Figura 31.  $\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right)$  vs  $1/T$  del 4-Nitobenzonitrilo.

En la tabla 14 se encuentran los valores de la entalpía de sublimación del 4-Nitrobenzotrilo a la temperatura media de 364 K, obtenidos con la ayuda de la (ecuación 13). También se muestra el promedio simple de los 5 experimentos y la incertidumbre estándar de estos valores.

Tabla 14. Entalpía de sublimación del compuesto 4-Nitrobenzotrilo a la temperatura media (364.15 K).

Experimento	$\Delta_{\text{sub}}H$ (364.15 K)
1	84.37±0.65 <sup>a</sup>
2	82.56±1.19 <sup>a</sup>
3	86.22±0.36 <sup>a</sup>
4	85.24±0.84 <sup>a</sup>
5	93.32±1.12 <sup>a</sup>
Promedio	86.01± 0.92 <sup>b</sup>

a: Incertidumbre determinada a partir de la dispersión de datos.

b: Incertidumbre del promedio pesado.

Estos datos fueron determinados a partir de las ecuaciones presentadas por el anexo 4.

Para comparar los valores reportados por la literatura, las entalpías de sublimación y fusión se ajustaron a la temperatura de referencia de 298.15 K utilizando las ecuaciones propuestas por Chickos *et al* [33]. La ecuación 14 corresponde al ajuste de temperatura de la entalpía de fusión mientras la ecuación 15 al de la entalpía de sublimación.

$$\Delta_{\text{fus}}H(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}}) + 0.054(298.15 \text{ K} - T_{\text{fus}}) \quad (\text{Ec. 14})$$

Donde  $\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})$  es la entalpía de fusión a la temperatura de fusión experimental del compuesto ( $T_{\text{fus}}$ ).

$$\Delta_{\text{sub}}H(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H(T_{\text{m}}) + 0.032(T_{\text{m}} - 298.15 \text{ K}) \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde  $\Delta_{\text{sub}}H(T_{\text{m}})$  es la entalpía de sublimación que se obtuvo a la temperatura media ( $T_{\text{m}}$ ) en el experimento de TGA.

Por último, se determinó la entalpía de vaporización al restar la entalpía de sublimación de la entalpía de fusión.

En la tabla 15 se muestran los valores de entalpía de fusión, sublimación y vaporización a la temperatura ajustada de 298.15 K además de los valores reportados por la literatura.

Tabla 15. Entalpías de fusión, vaporización y sublimación a una temperatura de 298.15 K del 4-Nitrobenzonitrilo.

$\frac{\Delta_{\text{fus}}H_m(298.15\text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15\text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15\text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Referencia
24.31± 0.06	91.10±1.30	62.70 ± 1.30	[14]
25.45±0.37	89.37 ± 0.92	63.92 ± 0.98	Este trabajo

Incertidumbre estándar obtenida a través de la ecuación 12.

Se observa que los datos reportados en este trabajo comparados con la literatura difieren 0.19 kJ·mol<sup>-1</sup> en la entalpía de fusión, 1.73 kJ·mol<sup>-1</sup> en la entalpía de sublimación, mientras que la diferencia entre las entalpías de vaporización es de 1.22 kJ·mol<sup>-1</sup> estas diferencias pueden tener su origen en la metodología ocupada.

Por otra parte, en el perfil termogravimétrico del 4-Aminobenzonitrilo (figura 32) se observa que el compuesto pierde masa de forma considerable después de su temperatura de fusión (359.1 K).

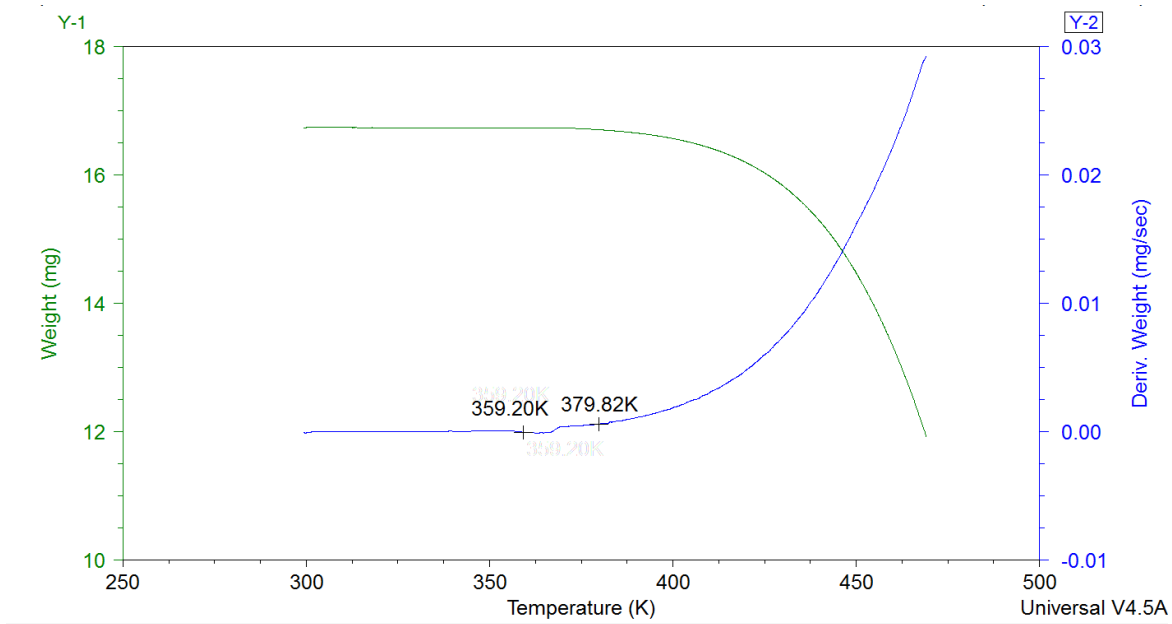


Figura 32. Perfil termogravimétrico del compuesto 4-Aminobenzonitrilo.

En las tablas 16-20 se exponen los resultados obtenidos de cinco experimentos de termogravimetría del compuesto 4-Aminobenzonitrilo. Además, se muestra en la figura 33 el gráfico del logaritmo de la velocidad de pérdida de masa  $\ln(dm/dt \cdot T)$  en función del inverso de la temperatura ( $1/T$ ) del 4-Aminobenzonitrilo.

Tabla 16. Experimento 1 por TGA del compuesto 4-Aminobenzonitrilo.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^{10}}{kg \cdot s^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$
404.15	16.5178	22.9436	-13.8914	2.4752
406.15	16.4886	24.9630	-13.8021	2.4631
408.15	16.4575	27.7884	-13.6900	2.4510
410.15	16.4229	30.2772	-13.5993	2.4390
412.15	16.3845	33.1710	-13.5032	2.4272
414.15	16.3427	36.5717	-13.4007	2.4155
416.15	16.2969	40.1448	-13.3027	2.4038
418.15	16.2467	43.4644	-13.2184	2.3923
420.15	16.1921	47.9338	-13.1158	2.3810
422.15	16.1319	52.3874	-13.0222	2.3697
424.15	16.0660	57.1986	-12.9296	2.3585
426.15	15.9944	61.9886	-12.8445	2.3474

428.15	15.9163	68.1991	-12.7443	2.3364
430.15	15.8310	73.6845	-12.6623	2.3256
$\ln(dm/dt \cdot T) = - 8.2600 \cdot T^{-1} + 6.5493$ $R^2 = 0.9999$				

Tabla 17. Experimento 2 por TGA del compuesto 4-Aminobenzonitrilo.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(\frac{dm}{dt}) \cdot 10^{10}}{kg \cdot s^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$	$\frac{(\frac{1}{T}) \cdot 10^3}{K^{-1}}$
404.15	15.9797	23.3771	-13.8727	2.4752
406.15	15.9502	25.6437	-13.7752	2.4631
408.15	15.9179	28.1827	-13.6759	2.4510
410.15	15.8826	30.9307	-13.5779	2.4390
412.15	15.8437	33.8741	-13.4822	2.4272
414.15	15.8010	37.0890	-13.3867	2.4155
416.15	15.7544	40.6687	-13.2897	2.4038
418.15	15.7033	44.6177	-13.1922	2.3923
420.15	15.6474	48.6666	-13.1006	2.3810
422.15	15.5865	53.1352	-13.0080	2.3697
424.15	15.5196	57.9352	-12.9168	2.3585
426.15	15.4467	63.3501	-12.8227	2.3474
428.15	15.3673	68.8867	-12.7343	2.3364
430.15	15.2810	74.9128	-12.6457	2.3256
$\ln(dm/dt \cdot T) = - 8.2174 \cdot T^{-1} + 6.4647$ $R^2 = 0.9999$				

Tabla 18. Experimento 3 por TGA del compuesto 4-Aminobenzonitrilo.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(\frac{dm}{dt}) \cdot 10^{10}}{kg \cdot s^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$	$\frac{(\frac{1}{T}) \cdot 10^3}{K^{-1}}$
404.15	13.4185	23.6151	-13.8625	2.4752
406.15	13.3887	26.1398	-13.7560	2.4631
408.15	13.3560	28.4890	-13.6651	2.4510
410.15	13.3199	31.6251	-13.5557	2.4390
412.15	13.2801	34.5670	-13.4619	2.4272
414.15	13.2366	38.0418	-13.3613	2.4155

416.15	13.1889	41.4818	-13.2699	2.4038
418.15	13.1365	45.6427	-13.1695	2.3923
420.15	13.0790	49.9924	-13.0737	2.3810
422.15	13.0162	54.6259	-12.9803	2.3697
424.15	12.9476	59.8086	-12.8850	2.3585
426.15	12.8725	65.1248	-12.7951	2.3474
428.15	12.7908	70.9659	-12.7045	2.3364
430.15	12.7016	77.2382	-12.6152	2.3256
$\ln (dm/dt \cdot T) = - 8.3409 \cdot T^{-1} + 6.7843$				
$R^2 = 0.9999$				

Tabla 19. Experimento 4 por TGA del compuesto 4-Aminobenzonitrilo.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(\frac{dm}{dt}) \cdot 10^{10}}{kg \cdot s^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$	$\frac{(\frac{1}{T}) \cdot 10^3}{K^{-1}}$
404.15	16.1840	24.1423	-13.8405	2.4752
406.15	16.1536	26.3722	-13.7472	2.4631
408.15	16.1204	29.0381	-13.6460	2.4510
410.15	16.0840	31.8019	-13.5502	2.4390
412.15	16.0440	34.7979	-13.4553	2.4272
414.15	16.0003	37.8584	-13.3661	2.4155
416.15	15.9528	41.5709	-13.2678	2.4038
418.15	15.9007	45.1318	-13.1808	2.3923
420.15	15.8442	49.0465	-13.0928	2.3810
422.15	15.7823	53.9845	-12.9921	2.3697
424.15	15.7149	58.4254	-12.9084	2.3585
426.15	15.6414	63.6272	-12.8184	2.3474
428.15	15.5616	69.4324	-12.7264	2.3364
430.15	15.4746	75.4702	-12.6383	2.3256
$\ln (dm/dt \cdot T) = - 8.0237 \cdot T^{-1} + 6.0180$				
$R^2 = 0.9999$				

Tabla 20. Experimento 5 por TGA del compuesto 4-Aminobenzonitrilo.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(\frac{dm}{dt}) \cdot 10^{10}}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$	$\frac{(\frac{1}{T}) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$
404.15	12.9453	23.9993	-13.8464	2.4752
406.15	12.9153	26.2985	-13.7500	2.4631
408.15	12.8822	28.9987	-13.6473	2.4510
410.15	12.8456	31.9076	-13.5468	2.4390
412.15	12.8055	35.0171	-13.4490	2.4272
414.15	12.7613	38.3544	-13.3531	2.4155
416.15	12.7130	42.1743	-13.2534	2.4038
418.15	12.6600	46.2093	-13.1572	2.3923
420.15	12.6020	50.6400	-13.0609	2.3810
422.15	12.5384	55.2595	-12.9688	2.3697
424.15	12.4689	60.4741	-12.8739	2.3585
426.15	12.3930	65.8465	-12.7841	2.3474
428.15	12.3104	71.8270	-12.6925	2.3364
430.15	12.2201	78.1041	-12.6040	2.3256

$\ln (dm/dt \cdot T) = - 8.3331 \cdot T^{-1} + 6.7775$   
 $R^2 = 0.9999$

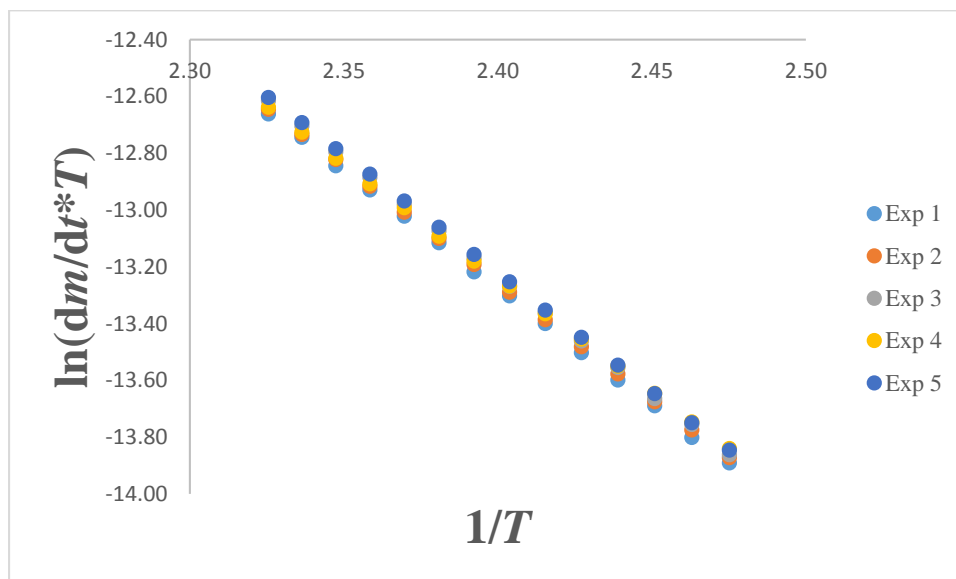


Figura 33.  $\ln ((dm/dt) \cdot T)$  vs  $1/T$  del 4-Aminobenzonitrilo.

Posteriormente se determinó la entalpía de vaporización a la temperatura media ( $T_m$ ) de 417 K después se ajustó a la temperatura de referencia de 298.15K utilizando la ecuación propuesta por Chickos *et al.* [33] (ecuación 16).

$$\Delta_{\text{vap}}H(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{vap}}H(T_m) - 0.064(298.15 \text{ K} - T_m) \quad (\text{Ec. 16})$$

Donde  $\Delta_{\text{vap}}H(T_m)$  es la entalpía de vaporización a una temperatura media ( $T_m$ ).

Por último, se obtuvo la entalpía de sublimación al sumar la entalpía de fusión y la entalpía de vaporización ambos a 298.15 K (ecuación 17).

$$\Delta_{\text{sub}}H(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{vap}}H(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{fus}}H(298.15 \text{ K}) \quad (\text{Ec. 17})$$

Los resultados que se observan en la tabla 21 son los correspondientes a la entalpía de fusión a la temperatura de fusión, entalpía de vaporización a la temperatura media de 417 K y los ajustes correspondientes a temperatura de 298.15K.

Tabla 21. Entalpías de fusión, vaporización y sublimación a una temperatura de 298.15 K del 4-aminobenzonitrilo.

$\frac{\Delta_{\text{fus}}H(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{vap}}H(417 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{vap}}H(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$16.36 \pm 0.16$	$19.69 \pm 0.16$	$68.61 \pm 0.15$	$71.97 \pm 0.15$	$91.66 \pm 0.22$

Incertidumbre estándar obtenida a través de la ecuación 12.

Al comparar las entalpías de sublimación de ambos compuestos (figura 34).

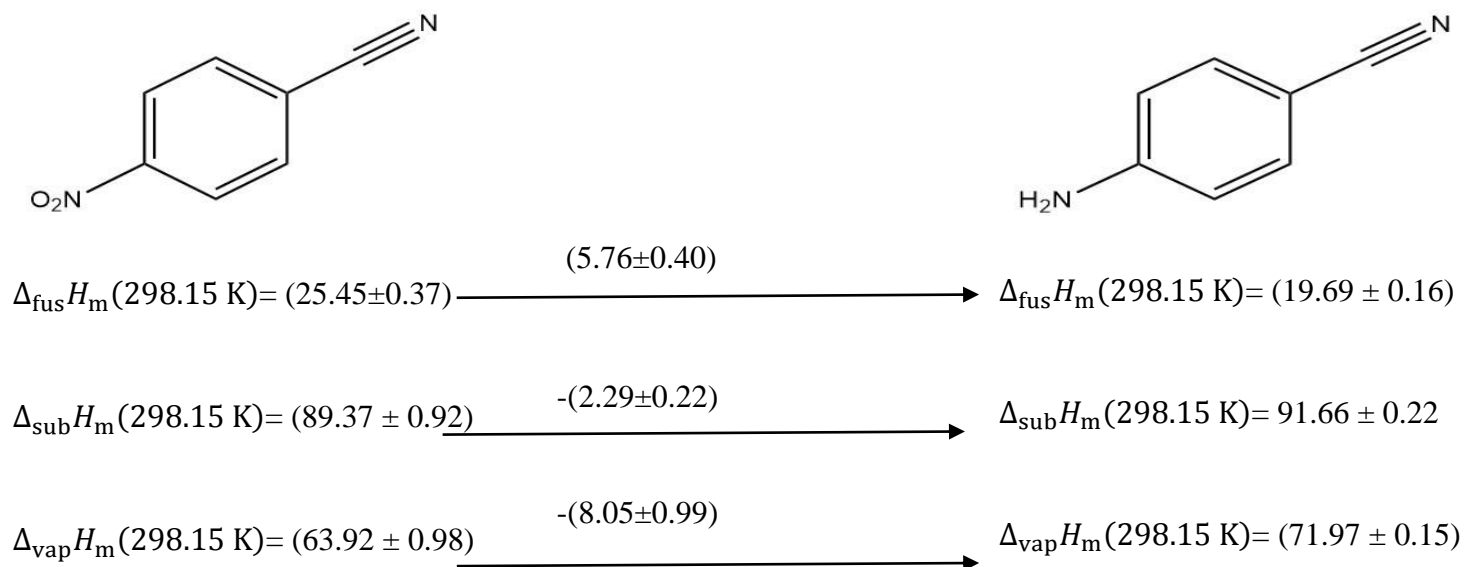


Figura 34. Comparación de entalpías de los compuestos estudiados.

Se observa que el 4-Aminobenzonitrilo necesita  $5.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  menos que el 4-Nitrobenzonitrilo para hacer un cambio de fase sólido-líquido, mientras para cambiar a una fase gaseosa necesita  $8.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  más que el 4-Nitrobenzonitrilo esto se puede explicar por las interacciones por puentes de hidrogeno que tienen las moléculas del 4-Aminobenzonitrilo entre ellas (figura 35), tal y como se reporta en la literatura [34].

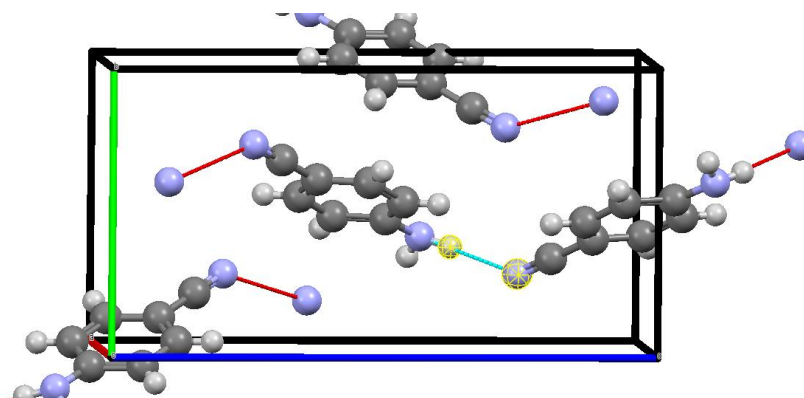


Figura 35. Interacciones intermoleculares del 4-Aminobenzonitrilo

Se observa que los puentes de hidrogeno se dan entre un hidrogeno del grupo amino y el nitrógeno del grupo ciano de la molécula vecina.

### 5.3 Energía de combustión y entalpía de formación en fase gaseosa

Para los experimentos de combustión se utilizó el equivalente calorimétrico de  $(10090.8 \pm 0.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})$ , que fue tomado de un trabajo previo [32].

En la tabla 22 se muestran los resultados de la energía de combustión obtenida para el compuesto 4-Nitrobenzonitrilo, donde  $m(\text{compuesto})$  es la masa del 4-Nitrobenzonitrilo,  $m(\text{algodón})$  la masa del algodón,  $m(\text{aceite de parafina})$  es la masa del aceite de parafina,  $\Delta T_c$  es el incremento de temperatura corregido,  $\varepsilon^i(\text{cont.})$  y  $\varepsilon^f(\text{cont.})$  es el equivalente del contenido energético del estado inicial y final,  $\Delta_{\text{ign}}U$  es la energía suministrada para la ignición,  $\Delta U(\text{HNO}_3)$  es la energía de formación del ácido nítrico,  $\Delta_{\Sigma}U$  son las correcciones al estado estándar y  $\Delta_{cu}^\circ$  es la energía de combustión estándar específica del compuesto.

Tabla 22. Resultados de los experimentos de combustión del compuesto 4-Nitrobenzonitrilo a una  $T=298.15$  K y  $p=0.1$  MPa.

Experimento	1	2	3	4	5
$m(\text{compuesto}) / \text{g}$	0.7985	0.6002	0.6402	0.6478	0.6531
$m(\text{Algodón}) / \text{g}$	0.0053	0.0041	0.0043	0.0037	0.0043
$m(\text{Aceite de Parafina}) / \text{g}$	0.2843	0.2092	0.2006	0.2119	0.1952
$T_i / \text{K}$	295.5065	295.4971	295.6276	295.4895	295.4347
$T_f / \text{K}$	298.6846	297.8880	298.0703	298.0013	297.8818
$T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0230	0.0392	0.0380	0.0389	0.0365
$\Delta T_c / \text{K}$	3.1550	2.3516	2.4048	2.4729	2.4106
$\varepsilon^i / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0193	0.0188	0.0188	0.0189	0.0189
$\varepsilon^f / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	0.0201	0.0194	0.0194	0.0195	0.0194
$\Delta_{\text{ign}}U / \text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0217	0.0165	0.0184	0.0179	0.0177
$\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{kJ}$	0.0742	0.0564	0.0568	0.0661	0.0534
$\Delta U_{\text{corr}} / \text{kJ}$	0.0229	0.0166	0.0174	0.0177	0.0177
$(-\Delta_{\text{IBP}}U / \text{kJ})$	31.9126	23.7838	24.3212	25.0101	24.3803
$-m\Delta_{cu}^\circ(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0902	0.0702	0.0732	0.0626	0.0731
$(-m\Delta_{cu}^\circ(\text{parafina})/\text{kJ})$	13.1465	9.6712	9.2768	9.8000	9.0253
$-\Delta_{cu}^\circ(\text{compuesto})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	23.2686	23.2747	23.2677	23.2533	23.2902
$\langle -\Delta_{cu}^\circ(298.15 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 23.2709 \pm 0.0005$					

Incertidumbre estándar obtenida a través de la ecuación 12.

Una vez obtenida la energía de combustión específica estándar se multiplica por la masa molar del 4-Nitrobenzonitrilo para obtener la energía de combustión molar estándar (ecuación 18).

$$\Delta_c U^\circ = \Delta_c u^\circ \cdot M \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde:

$\Delta_c U$  es la energía de combustión molar.

$\Delta_c u^\circ$  es la energía de combustión específica.

$M$  es la masa molar del compuesto.

Posteriormente se calcula la entalpía de combustión estándar utilizando la ecuación 19.

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (\text{Ec. 19})$$

Suponiendo que los gases de la reacción de combustión se comportan de forma ideal se obtiene la relación termodinámica de combustión que corresponde a la ecuación 20.

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT \quad (\text{Ec. 20})$$

Donde  $\Delta n$  representa la diferencia de las sumatorias de los coeficientes estequiométricos de productos menos reactivos de las especies gaseosas involucradas en la reacción de combustión idealizada (ecuación 21).



Posteriormente, se aplicó ley de Hess (ecuación 22) para determinar la entalpía de formación en fase condensada del compuesto 4-Nitrobenzonitrilo utilizando los valores de la entalpía de formación para  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  estos son  $(-285.83 \pm 0.042 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$   $(-393.51 \pm 0.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$  respectivamente [35].

$$\Delta H^\circ(\text{combustión}) = \sum n \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum n \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde:

$\Delta H^\circ(\text{combustión})$  es la entalpía relacionada al proceso de combustión.

$\Delta_f H^\circ(\text{productos})$  es la entalpía de formación relacionada a los productos de la reacción.

$\Delta_f H^\circ(\text{reactivos})$  es la entalpía de formación relacionada a los reactivos de la reacción

Por último, se calculó la entalpía de formación en fase gaseosa del compuesto 4-Nitrobenzonitrilo a partir de la suma de la entalpía de formación en fase condensada y la entalpía de sublimación (ecuación 23). Estos valores se encuentran en la tabla 23 junto los reportados por Roux *et al* [14].

$$\Delta_f H^\circ(\text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{s}) + \Delta_{\text{sub}} H \quad (\text{Ec. 23})$$

Donde:

$\Delta_f H^\circ(\text{g})$  es la entalpía de formación en fase gaseosa.

$\Delta_f H^\circ(\text{s})$  es la entalpía de formación en fase condensada

Tabla 23. Entalpía de formación condensada, entalpía de sublimación y entalpía de formación en fase gaseosa del 4-Nitrobenzonitrilo a 298.15 K.

$\Delta_f H_m^\circ(\text{s})$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Referencia
118.14 ± 1.49 <sup>a</sup>	89.37 ± 0.92 <sup>b</sup>	207.51 ± 1.75 <sup>c</sup>	Este trabajo
122.00 ± 3.80	91.10 ± 1.30	213.10 ± 4.00	[14]

*a*: Incertidumbre estándar obtenida a través de la ecuación 12.

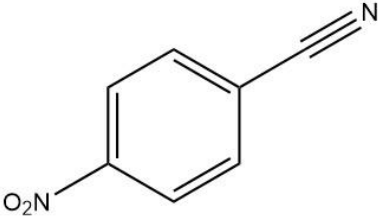
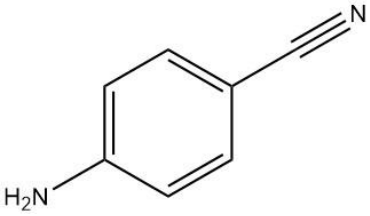
*b*: Incertidumbre estándar obtenida a través de la ecuación 12.

*c*: Incertidumbre estándar determinada a partir de la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las incertidumbres *a* y *b*.

Se puede observar que la entalpía de formación en fase gaseosa fue diferente por 5.59 kJ entre el valor reportado y el obtenido en este trabajo, esto puede deberse a causas como la metodología utilizada o la pureza del compuesto.

Por último, se compararon los compuestos 4-Nitrobenzonitrilo y 4-Aminobenzonitrilo y sus respectivas entalpías de fusión, vaporización y sublimación a 298.15 K tal y como se ve en la tabla 24.

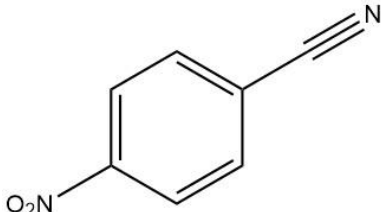
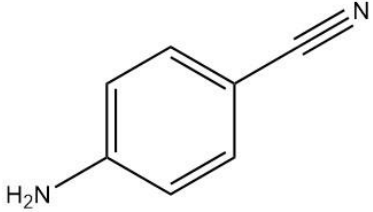
Tabla 24. Entalpías de los compuestos 4-Nitrobenzonitrilo y 4-Aminobenzonitrilo.

Compuesto	$\frac{\Delta_{\text{fus}}H_m(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
 4-Nitrobenzonitrilo	25.45±0.37	63.92 ± 0.98	89.37± 0.92
 4-Aminobenzonitrilo	19.69 ± 0.16	71.97 ± 0.15	91.66 ± 0.22

Se puede observar que el compuesto 4-Nitrobenzonitrilo tiene una diferencia de entalpía de fusión con respecto al 4-Aminobenzonitrilo de 6 kJ, mientras que el 4-Aminobenzonitrilo tiene una entalpía de vaporización mayor por 8 kJ esto podría deberse por los posibles puentes de hidrogeno que se forman entre los hidrógenos del grupo amino con el nitrógeno del grupo ciano de una molecular vecina [34]. Por otra parte, los oxígenos del grupo nitro del 4-Nitrobenzonitrilo tienen un mayor radio atómico que los hidrógenos del grupo amino del 4-Aminobenzonitrilo por lo que posiblemente este cambio provoca la diferencia de entalpía durante el cambio de fase sólido-líquido.

Finalmente se determinaron los valores teóricos (tabla 25) por la teoría de contribución de grupos de Domalsky para compararlos con los valores experimentales [36].

Tabla 25. Entalpía de formación por contribución de grupos.

Compuesto	Grupo	Contribución energética	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
 4-Nitrobenzonitrilo	4 · C <sub>B</sub> (H)(CB <sub>2</sub> )	4·13.81	55.24
	1 · (C <sub>B</sub> (CN)(CB <sub>2</sub> ))	1·151.00	151.00
	1 · (C <sub>B</sub> (NO <sub>2</sub> )(CB <sub>2</sub> ))	1·21.51	21.51
 4-Aminobenzonitrilo	4 · C <sub>B</sub> (H)(CB <sub>2</sub> )	4·13.81	55.24
	1 · (C <sub>B</sub> (CN)(CB <sub>2</sub> ))	1·151.00	151.00
	1 · (N – CH <sub>2</sub> CB)	1·19.25	19.25
	1 · (CB – (N)(CB <sub>2</sub> ))	1·(-1.30)	-1.30
			224.19

Al comparar el valor teórico de la entalpía de formación en fase gaseosa del 4-Nitrobenzonitrilo con el valor obtenido experimentalmente se observa una diferencia de 20.24 kJ·mol<sup>-1</sup>.

Si se considera que la tendencia por contribución de grupos es semejante entre ambos compuestos se esperaría que el valor de la entalpía de formación experimental para el 4-Aminobenzonitrilo sea muy próximo a 204.25 kJ·mol<sup>-1</sup>.

## 6.Observaciones finales y conclusiones

En este trabajo se determinaron las propiedades termoquímicas de los compuestos 4-Aminobenzonitrilo y 4-Nitrobenzonitrilo, tales como las entalpías de fusión, pureza, entalpías de vaporización y sublimación. A partir de la energía de combustión del 4-Nitrobenzonitrilo, se derivaron la entalpía de formación en fase condensada y en fase gaseosa.

Los datos del 4-Nitrobenzonitrilo obtenidos en este trabajo se encuentran muy cercanos a los reportados por la literatura.

Para el 4-Aminobenzonitrilo se determinó la entalpía de fusión, sublimación y vaporización.

Se encontró que hay una diferencia de 8 kJ entre la entalpía de sublimación del 4-Nitrobenzonitrilo y el 4-Aminobenzonitrilo, esta diferencia puede deberse a los puentes de hidrogeno que se forman entre el átomo de hidrogeno del grupo amino y el grupo benceno de una molécula vecina, así como la diferencia del radio atómico entre los átomos que conforman a los compuestos de estudio.

### 6.1 Perspectivas

Adicionalmente, en el laboratorio de Termoquímica Molecular de la Facultad de Ciencias Químicas se trabaja en el establecimiento de las condiciones experimentales y la metodología para obtener los valores de la energía de combustión del 4-Aminobenzonitrilo que no han sido obtenidos hasta el momento.

## 7. Material bibliográfico.

- [1] Villanueva, J. D. D. (2011, 22 septiembre). Mi ciencia química. Recuperado 26 de febrero de 2025, de <https://micienciaquimica.blogspot.com/2011/09/sistema-quimico.html>
- [2] La fisicoquímica, una nueva ciencia por explorar. (2023, 9 marzo). Recuperado 26 de febrero de 2025, de <https://udima.co/fisicoquimica-udima>.
- [3] Levine, I. N. Principios de Fisicoquímica 6ª ed. McGraw-Hill. México 2014.
- [4] Mekonnen P (2023) El papel de la termoquímica en las reacciones químicas. Glob J Lif Sci Biol Res. 9:056.
- [5] Wang, Q. Zhao, C. Lu, Y. Li, Y. Zheng, Y. Qi, Y. Rong, X. Jiang, L. Qi, X. Shao, Y. Pan, D. Li, B. Hu, Y. & Chen, L. (2017). Advanced Nanostructured Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. Small, 13(42). <https://doi.org/10.1002/sml.201701835>.
- [6] Tanaka, K (2017). Detection method and detection kit for compound containing formyl dehydropiperidine structure (Japón, JKXXAF, JP2018054434). Institute of Physical & Chemical Research (Riken), Japón.
- [7] Bai, Yun-ming; Ye, Li-guang; Li, Fei-li; Gao, junio Zhejiang Gongye Daxue Xuebao (2012) Adsorption of 4-nitrobenzonitrile on NDA-150 resin Available ISSN: 1006-4303.
- [8] Saiga, T. Shimizu, T. (1990) Electrochromic display material (Japón, JKXXAF, JP02014283). Daisho Co., Ltd., Japón.
- [9] 4-Aminobenzonitrile 98 873-74-5. (s.f).  
<https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/aldrich/14775>.

[10] Sbornik Vysoke Skoly Chemicko-Technologicke v Praze, D: Technologie Paliv  
Volume: D45 Pages: 5-25 Journal 1982 CODEN: SVCTA6 ISSN: 0554-9736.

[11] S'heeren, Gert; Persoons, Andre; Rondou, Philippe; Wiersma, John; van Beylen, Marcel; Samyn, Celest Makromolekulare Chemie (1993), Synthesis of nonlinear optical polymers functionalized with 4-amino-4'-cyanostilbene and -azobesanzene dyes. Second harmonic generation in corona-poled thin films Available at <https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/reference/64d3e6f43d57c140ba9e23af/referenceDetails>.

[12] ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 4278–4283.

[13] Wade, L. G. (2017). Química orgánica (9.<sup>a</sup> ed.). Pearson Educación. [13] 4-Nitrobenzonitrile (s.f.).  
<https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/substance/4nitrobenzonitrile14812619727>.

[14] P. Jimenez, M.V. Roux, J.Z. Davalos, M. Temprado, Thermochim. Acta 394 (2002) 25–29. DOI: 10.1016/s0021-9614(03)00017-x.

[15] Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994-2023 ACD/Labs).

[16] Manual DSC Q Series Getting Started Guide.

[17] Durowoju, I. B. Bhandal, K. S. Hu, J. Carpick, B. & Kirkitadze, M. (2017). Differential Scanning Calorimetry &#8212; A Method for Assessing the Thermal Stability and Conformation of Protein Antigen. Journal of Visualized Experiments, 121. <https://doi.org/10.3791/55262>.

- [18] Admin, S. & Admin, S. (2022, 8 febrero). ¿Qué es la calorimetría diferencial de barrido? TA Instruments. TA Instruments - Materials Science Solutions. <https://www.tainstruments.com/what-is-differential-scanning-calorimetry/?lang=es>.
- [19] Martínez Álvarez, Luis Octavio, & Montes Pérez, Marlene. (2011). Compatibilidad química por calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría del auranofin tabletas 3 mg. Revista Cubana de Farmacia, 45(1), 43-49. Recuperado en 16 de octubre de 2024, de [http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0034-75152011000100005&lng=es&tlng=es](http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-75152011000100005&lng=es&tlng=es).
- [20] Posada Granados Enrique (2014). Validación de la metodología de contenido químico de ibuprofeno en tabletas por calorimetría diferencial de barrido [Tesis maestría]. Universidad de el Salvador.
- [21] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammershem, (2003). Differential Scanning Calorimetry, Springer: Germany.
- [22] Prabhas. (2024, mayo 20). 4. Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Thermal Methods of Analysis. Thermal Methods of Analysis - Open Textbook. <https://pressbooks.justwrite.in/thermalmethodsofanalysis/chapter/4-differential-scanning-calorimetry-dsc/>.
- [23] Manual de especificaciones equipos de análisis térmico TA instrumets.
- [24] S. Sunner, M. Mansson; Experimental chemical thermodynamics: Combustion calorimetry, Vol. 1, first edition 1979, Pergamon press.

- [25] Wanatop, S. (2022, 28 septiembre). TGA ¿Qué es el análisis termogravimétrico? INFINITIA Industrial Consulting. <https://www.infinitiaresearch.com/noticias/tga-que-es-el-analisis-termogravimetrico/>.
- [26] D. M. Price, *Thermochim. Acta* 367-368 (2001) 253-262.
- [27] Bolívar, G. (2023b, julio 28). Calorimetría. Lifeder. <https://www.lifeder.com/calorimetria/>.
- [28] S. Sunner, M. Mansson; *Experimental chemical thermodynamics: Combustion calorimetry*, Vol. 1, first edition 1979, Pergamon press.
- [29] Informe de calibración KM0013-07 KGML Metrología, Puebla, Pue. 2007.
- [30] I. Wadso, *Science Tools*, 13(1966) 33-39.
- [31] Jiménez, Pilar; Roux, María Victoria ; Dávalos, Juan Z. ; Temprado, Manuel , Heat capacities and enthalpies of transitions of three nitrobenzonitriles, *Thermochimica Acta* , 2002, 394, 1-2, 25-29, Doi: 10.1016/S0040-6031(02)00234-4.
- [32] Rodríguez-Santiago, J., Lagunas-Pérez, L. E., Ramos, F., Camarillo, E. A., & Flores, H. (2023). Experimental thermochemical study of aryl nitriles: A structural energetic approach. *Thermochimica Acta*, 731, 179653. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179653>.
- [33] Chickos J. Hosseini S, Hesse D., Liebman J. *Structural Chemistry Vol 4* (1993) DOI: 10.1007/BF00673701.
- [34] J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev; *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.

[35] Salmon, A., & Dalmazzone, D. (2007). Prediction of Enthalpy of Formation in the Solid State (at 298.15K) Using Second-Order Group Contributions—Part 2: Carbon-Hydrogen, Carbon-Hydrogen-Oxygen, and Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Oxygen Compounds. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data*, 36(1), 19-58. <https://doi.org/10.1063/1.2435401>

# Anexo 1: Método de Regnault-Pfaundler

La velocidad de cambio de temperatura durante los periodos inicial y final puede ser descrita por un modelo de un solo cuerpo con geometría uniforme. Considerando este modelo, la velocidad de cambio de la temperatura durante los periodos inicial y final puede ser descrita por la ley de transferencia de calor de Newton, a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{dT}{dt} = u + k(T_j - T) \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde  $u$  es la velocidad de cambio de temperatura bajo todos los efectos térmicos constantes tales como la agitación, evaporación, autocalentamiento del termistor, etc.;  $T$  es la temperatura,  $T_j$  es la temperatura de la chaqueta y  $k$  es la constante de fuga térmica. En sistemas calorimétricos isoperibólicos, la constante de fuga térmica es usualmente pequeña debido a que el sistema presenta una capacidad calorífica alta además de una pequeña conductividad térmica a los alrededores. Considerando la ecuación 1 la cual describe la velocidad de cambio de la temperatura, esta puede ser derivada de la condición de un pseudotérmico, en el que se alcanza un equilibrio en el intercambio de flujo de calor, en  $dT/dt=0$ :

$$u = k(T_\infty - T) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde  $T_\infty$  es la temperatura de convergencia cuando el flujo de calor que va desde el recipiente calorimétrico a los alrededores es igual al flujo de calor debido a todos los efectos térmicos constantes dentro del calorímetro. Al sustituir  $u$  de la ecuación 2 en la ecuación 1 y reordenando los términos obtenemos la ecuación 3.

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

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

$$T(t) = T_\infty - (T_\infty - T_o) e^{-k(t-t_o)} \quad (\text{Ec. 4})$$

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

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t_{mo}} = u + k(T_j - T_{t_{mo}}) \quad (\text{Ec. 5})$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t_{mf}} = u + k(T_j - T_{t_{mf}}) \quad (\text{Ec. 6})$$

La constante de fuga térmica ( $k$ ) se obtiene a partir de las ecuaciones 5 y 6.

$$k = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t_{mo}} - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{t_{mf}}}{T_{mf} - T_{mo}} \quad (\text{Ec. 7})$$

A partir de la ecuación 3 y derivando en cualquier punto de los periodos inicial o final a un tiempo  $t_z$ , se obtiene la siguiente ecuación.

$$T_{\infty} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t_z}}{k} + T_{t_z} \quad (\text{Ec. 8})$$

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

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

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

$$\Delta T_{\text{corr}} = \int_{t_b}^{t_c} \left(\frac{dT}{dt}\right) dt = k \int_{t_b}^{t_c} (T_{\infty} - T) dt \quad (\text{Ec. 10})$$

Sustituyendo la ecuación 10 en 9 se obtiene.

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

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

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

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

$$\frac{dT}{dt} = k (T_\infty - T_m) \quad (\text{Ec. 13})$$

Combinando la ecuación 12 y 13, se obtiene:

$$\Delta T_{\text{corr}} = \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right)_o - k(T_m - T_o) \right] \Delta t \quad (\text{Ec. 14})$$

El término  $T_m$  se evalúa gráficamente. El área que está por debajo de la curva del periodo principal es dividida en un número conveniente de trapecios, de tal manera abarque toda el área debajo de la curva (figura 1).

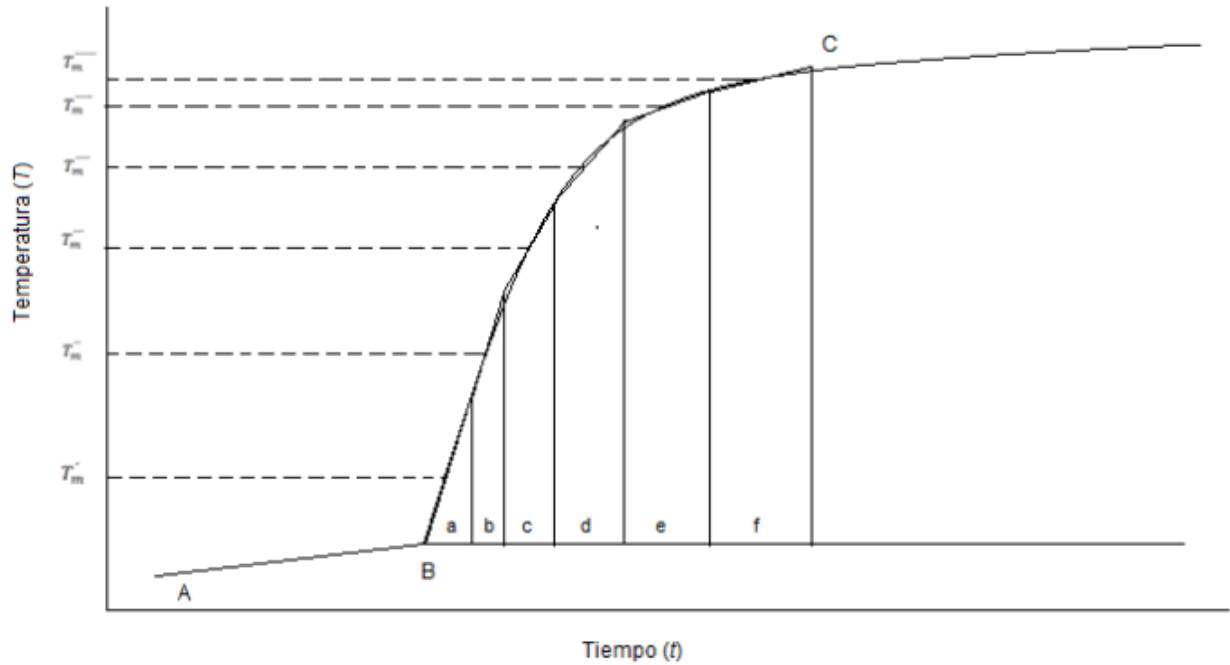


Figura 1. Grafica de periodos de combustión

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

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

Finalmente, sustituyendo el valor de  $\Delta T_{\text{corr}}$  en la ecuación 9, el cambio de temperatura corregido puede ser escrito como:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right)_o - k(T_m - T_o) \right] \Delta t \quad (\text{Ec. 16})$$

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

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right)_f - k(T_m - T_f) \right] \Delta t \quad (\text{Ec. 17})$$

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

#### Bibliografía

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

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

## Anexo 2: Incertidumbre de la pendiente y la ordenada al origen por un ajuste por mínimos cuadrados.

Para estimar las incertidumbres de la pendiente  $\sigma_a$  y de la ordenada al origen  $\sigma_b$  se utilizan las ecuaciones 1 y 2:

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{N \cdot s^2}{\Delta}} \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{\sum x_n^2 \cdot s^2}{\Delta}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde  $N$  es el número total de datos,  $x_n$  es el valor de la  $n$ -ésima variable independiente.

$s^2$  y  $\Delta$  se calculan con la ecuación 3 y 4:

$$s^2 = \frac{1}{N-2} \cdot (y_n - a - bx_n)^2 \quad (\text{Ec. 3})$$

$$\Delta = N \sum x_n^2 - (\sum x_n)^2 \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde  $y_n$  es el valor de la  $n$ -ésima variable dependiente,  $a$  es el valor de la pendiente y  $b$  es el valor de la ordenada al origen.

Los valores de la entalpía de sublimación y vaporización de cada compuesto fueron calculados como el valor promedio pesado  $\mu$  tomando en cuenta el valor de la entalpía de cada una de las series experimentales. (ecuación 5).

$$\mu = \frac{\sum \left( \frac{x_i}{\sigma_i^2} \right)}{\sum \left( \frac{1}{\sigma_i^2} \right)} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde  $x_i$  y  $\sigma_i$  son los datos de entalpía de sublimación y vaporización y su incertidumbre respectivamente. La incertidumbre para el promedio pesado  $\sigma_\mu$  se calcula con la ecuación 6.

$$\sigma_\mu = \sqrt{\frac{A}{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}}} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde A es el número de datos de entalpía de sublimación y vaporización.

## Referencias

P.R Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, Mcgraw-Hill Book Company, Chapter 6, New York 1969.