



BUAP

**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)**



Facultad de Ciencias Químicas BUAP

**Estudio Termoquímico de Derivados de Guanidina:
Entalpías de Formación y de Cambio de Fase**

TESIS

**PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:

I.Q. Luisa Esbeidy Lagunas Pérez

ÁREA:

FISICOQUÍMICA

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Henoc Flores Segura

H. PUEBLA DE Z.

JULIO 2022



BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez, Dr. Gastón Perdomo León, y el Dr. Mario González Perea, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **“Estudio termoquímico de derivados de guanidina: entalpías de formación y de cambio de fase”**, que presenta la alumna **Luisa Esbeidy Lagunas Pérez** para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los dieciséis días del mes de junio del año dos mil veintidós.

ATENTAMENTE



Dr. Julio Manuel Hernández Pérez



Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez



Dr. Gastón Perdomo León



Dr. Mario González Perea

Agradecimientos

A Dios, la fuerza creadora que desconocemos, pero nos impulsa a continuar nuestro camino en medio de la adversidad.

A mi padre José Luis, el responsable de que nunca me dé por vencida en la aparición de cada reto por muy difícil que parezca y quien con mucho cariño, comprensión y esfuerzo me ha apoyado en cada decisión que he tomado.

A mi hermano Ángel de Jesús, aunque casi siempre distante sé que me acompañas en cada momento importante.

Al Dr. Henoc, por su apoyo, paciencia y enseñanzas en esta etapa de mi camino profesional, gracias por sus consejos tanto personales como profesionales, los tengo muy en cuenta.

A mis compañeros de laboratorio Juan, Omar y Fer, por su valiosa ayuda y compartir conmigo bastante de sus conocimientos y recomendaciones en el desarrollo de mi proyecto. En especial por los momentos de convivencia y divertidas pláticas.

A mi demás familia y a mis amigos que me alentaron en este difícil proceso.

A la comisión revisora integrada por el Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, la Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez, el Dr. Mario González Perea y el Dr. Gastón Perdomo León, por su importante contribución en las correcciones, sugerencias y el tiempo dedicado a las revisiones de la presente tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada en el período de dos años de duración de la maestría.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) por el apoyo económico otorgado durante la realización de este trabajo.

Dedicatoria

Con infinito cariño hasta el cielo dedico esta tesis a mi madre Rocío, me enseñaste el valor de cada instante y a ser paciente, tu ejemplo de superación, valentía, responsabilidad y sacrificio siempre me motivan a lograr tanto. Gracias por todo tu amor, estarás presente en mi mente y corazón hasta el día en que nos volvamos a encontrar.

Resumen

En el presente trabajo se determinaron los valores experimentales de algunas propiedades termoquímicas de formación y de cambio de fase de los compuestos 1,3-Difenilguanidina y 1,3-Di-orto-tolilguanidina. Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se determinaron la pureza (x), entalpía de fusión molar ($\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}$) y temperatura de fusión (T_{fus}), así como las capacidades caloríficas molares a presión constante ($C_{\text{p,m}}$). Por termogravimetría, a través de las mediciones de velocidad de pérdida de masa en función del tiempo, (dm/dt), se obtuvo la entalpía de sublimación molar ($\Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}}$) y por calorimetría de combustión, la energía de combustión molar estándar en la fase condensada ($\Delta_{\text{c}}U_{\text{m}}^{\circ}$).

A partir de los datos anteriores fue posible calcular la entalpía de formación molar estándar en la fase gaseosa, lo que permitió llevar a cabo un análisis entre las energías y las estructuras moleculares de los compuestos estudiados.

Con los resultados obtenidos fue posible observar la diferencia energética que existe entre los compuestos estudiados debido a sus estructuras moleculares. Con información adicional encontrada sobre sus formas cristalinas se dedujo que básicamente comparten la misma base molecular, pero la adición de dos grupos metilo añade más interacciones de tipo intramolecular en la fase gaseosa e intermoleculares en fase condensada. En el 1,3-Di-orto-tolilguanidina, estas interacciones son principalmente del tipo N-H \cdots N y C-H \cdots C entre los elementos de este compuesto en el estado sólido. En el estado gaseoso, las posibles interacciones predominantes, basándose en las distancias cortas observadas en la forma cristalina de la molécula, son N-H \cdots C y C-H \cdots N.

Índice General

Índice de tablas	8
Índice de figuras	9
1. Introducción	10
2. Objetivo general	12
3. Objetivos específicos	12
4. Antecedentes	13
4.1. Derivados de guanidina y sus aplicaciones	13
4.2. Descripción del funcionamiento de las técnicas calorimétricas y termogravimétricas para la obtención de propiedades termoquímicas	14
4.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	14
4.2.1.1. Pureza, disminución del punto de fusión y ecuación de van't Hoff	15
4.2.1.2. Calibración, retraso térmico y corrección a la temperatura	18
4.2.1.3. Capacidad calorífica	19
4.2.1.3.1. Método absoluto de los dos pasos y factor de calibración	20
4.2.2. Termogravimetría	22
4.2.2.1. Características y componentes de un analizador termogravimétrico (TGA)	22
4.2.2.2. Calibración en masa y temperatura	23
4.2.2.3. Determinación de entalpías de cambio de fase (sublimación)	24
4.2.2.3.1. Ecuación de Clausius-Clapeyron	24
4.2.2.3.2. Ecuación de Langmuir	25
4.2.2.3.3. Ecuación de Pieterse y Focke	26
4.2.3. Calorimetría de combustión	28
4.2.3.1. Clasificación de los calorímetros	30
4.2.3.2. Calibración de calorímetros para reacciones en una bomba a volumen constante	30
4.2.3.3. Compuestos orgánicos con nitrógenos y correcciones al estado estándar	31
5. Desarrollo Experimental	33
5.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	33
5.1.1. Pureza, temperatura y entalpía de fusión	33
5.1.2. Capacidad calorífica	35
5.2. Termogravimetría	36
5.3. Calorimetría de combustión	40
6. Resultados y Discusión	45
6.1. Pureza, entalpía y temperatura de fusión	45
6.2. Capacidad calorífica	49
6.3. Entalpía de sublimación	51
6.4. Energía de combustión y entalpía de formación en la fase gaseosa	56
7. Conclusiones	61
8. Referencias	62

Anexo 1. <<Disminución de la temperatura de Fusión>>	66
Anexo 2. <<Cálculo del aumento de la temperatura corregida y el método Regnault-Pfaundler>>	68

Índice de tablas

Tabla 1. Compuestos derivados de guanidina propuestos en el trabajo	13
Tabla 2. Parámetros instrumentales para las determinaciones de pureza, entalpía y temperatura de fusión por DSC	35
Tabla 3. Parámetros instrumentales para la determinación de la capacidad calorífica por DSC	36
Tabla 4. Datos teóricos reportados de un análisis con oxalato de calcio en termogravimetría	38
Tabla 5. Parámetros instrumentales para las mediciones realizadas con el equipo TGA	39
Tabla 6. Resultados obtenidos por DSC del compuesto 1,3-Difenilguanidina	45
Tabla 7. Resultados obtenidos por DSC del compuesto 1,3-Di- <i>o</i> -tolilguanidina	45
Tabla 8. Valores de capacidades caloríficas molares medidos por DSC y comparados con los reportados en la literatura	50
Tabla 9. Datos experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante de los compuestos 1,3-Difenilguanidina y 1,3-Di- <i>orto</i> -tolilguanidina	50
Tabla 10. Resultados de TGA de 1,3-Difenilguanidina	53
Tabla 11. Resultados de TGA de 1,3-Di- <i>orto</i> -tolilguanidina	54
Tabla 12. Entalpías de sublimación corregidas de los compuestos derivados de guanidina	55
Tabla 13. Experimentos de calibración con ácido benzoico a $T=298.15$ K y $p=1$ bar	56
Tabla 14. Experimentos de combustión de 1,3-Difenilguanidina a $T=298.15$ K y $p=1$ bar	57
Tabla 15. Experimentos de combustión de 1,3-Di- <i>orto</i> -tolilguanidina a $T=298.15$ K y $p=1$ bar	57
Tabla 16. Resultados obtenidos de energías y entalpías de los compuestos derivados de guanidina a $T=298.15$ K y $p=1$ bar	58

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de las diferencias entre los tipos de analizadores térmicos diferenciales	15
Figura 2. Efecto de la pureza en el pico de fusión del ácido benzoico	15
Figura 3. Ampliación de un diagrama eutéctico simple para la obtención de la fracción fundida F	17
Figura 4. Diagrama de la técnica convencional de los tres pasos para la determinación de capacidad calorífica, a esquema del curso de la medición, b el cambio de la temperatura durante el barrido	21
Figura 5. Diagrama de fases general de la variación de la presión con respecto a la temperatura	24
Figura 6. Esquema de las partes principales de un calorímetro	29
Figura 7. Calorímetro Diferencial de barrido Q2000 TA Instruments	33
Figura 8. Sección interna del horno del equipo DSC	34
Figura 9. Analizador termogravimétrico Q500 enlazado a un sistema de cómputo	36
Figura 10. Ampliación de la zona del intercambiador de calor, horno (interior), brazo de la microbalanza, crisol de platino y termopar	36
Figura 11. Sección interna de la ubicación del controlador de la microbalanza y contrabalanza	37
Figura 12. Crisol de platino	37
Figura 13. Termograma de la calibración de temperatura empleando alumel-niquel	37
Figura 14. Termograma obtenido con oxalato de calcio en esta verificación	38
Figura 15. Calorímetro isoperibólico con bomba estática y los elementos que lo conforman	40
Figura 16. Termostato con baño de agua y recirculador para la chaqueta calorimétrica	40
Figura 17. Empastillador	42
Figura 18. Pastilla de compuesto encapsulada en polietileno	42
Figura 19. Cabezal de la bomba montado con el hilo de algodón, la pastilla del compuesto, el crisol y el alambre de platino	42
Figura 20. Bomba calorimétrica	42
Figura 21. Cubeta de acero cromado	43
Figura 22. Termograma y resultados obtenidos con 1,3-Difenilguanidina	46
Figura 23. Termograma y resultados obtenidos con 1,3-Di- <i>o</i> -tolilguanidina	46
Figura 24. Comparación entre las temperaturas de fusión de los compuestos derivados de guanidina	47
Figura 25. Principales interacciones observadas entre dos moléculas de 1,3-Difenilguanidina en la fase sólida	47
Figura 26. Forma cristalina empacada de las moléculas de 1,3-Difenilguanidina	48
Figura 27. Estructura molecular de 1,3-Difenilguanidina y algunas de sus interacciones intramoleculares	48
Figura 28. Forma empacada (izquierda) y estructura molecular (derecha) de 1,3-Di- <i>orto</i> -tolilguanidina	49
Figura 29. Dependencia de la capacidad calorífica molar con la temperatura de los compuestos 1,3-Difenilguanidina y 1,3-Di- <i>orto</i> -tolilguanidina	51
Figura 30. Comparación entre los termogramas de fusión y termogravimétrico de 1,3-Difenilguanidina	51
Figura 31. Comparación entre los termogramas de fusión y termogravimétrico de 1,3-Di- <i>orto</i> -tolilguanidina	52
Figura 32. Termograma masa vs temperatura de 1,3-Di- <i>orto</i> -tolilguanidina	52
Figura 33. Termograma característico obtenido por TGA de 1,3-Di- <i>orto</i> -tolilguanidina	55
Figura 34. Molécula de 1,3-Difenilguanidina y la contribución energética proveniente de la inserción de dos grupos metilo para formar el 1,3-Di- <i>orto</i> -tolilguanidina	59
Figura 35. Molécula fraccionada de 1,3-Difenilguanidina y de 1,3-Di- <i>orto</i> -tolilguanidina	59
Figura 36. Diferencia entre la entalpía de formación del benceno y del tolueno debida a la inserción de un grupo metilo	60

1. Introducción

Para conservar un avance progresivo de la ciencia y tecnología es necesario contar con información útil y completa acerca de todas las partes involucradas. En el caso del desarrollo industrial, así como también, en el área de investigación es importante tener en cuenta varios aspectos referentes a las sustancias químicas y materiales utilizados; por ejemplo: densidad, solubilidad, puntos de fusión y ebullición, toxicidad, pH, reactividad, viscosidad (en el caso de los fluidos), etc. Todas las características mencionadas anteriormente ayudan a tener un mejor entendimiento de la naturaleza de los compuestos, y de esta manera se les asigna una definición más precisa de su identidad, lo cual permite tomar mejores decisiones al momento de utilizarlos; es debido a esto que se ha ampliado el trabajo de obtención de las propiedades físicas y químicas de las sustancias.

A su vez, también muchas tablas con datos de las propiedades de las sustancias se siguen desarrollando y reportando, las cuales tienen la finalidad de servir como guías de consulta o referencia, algunos ejemplos son el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología NIST (por sus siglas en inglés), las tablas de propiedades termodinámicas químicas (Oficina Nacional de Estándares NBS), así como también manuales de resultados experimentales, estimados o calculados teóricamente.

Las propiedades físicas se definen como aquellas que pueden ser medidas sin alterar la naturaleza química de la materia, también se dividen en extensivas, las cuales dependen de la cantidad de materia, e intensivas que no dependen de la cantidad de materia; estas propiedades son características de cada material o sustancia. Por otro lado, las propiedades químicas resultan de las transformaciones (reacciones químicas) que experimentan las sustancias en estudio.

En particular, la termoquímica se encarga del estudio de la energía transferida en forma de calor durante el curso de las reacciones químicas, también se le considera como una rama de la termodinámica porque las reacciones químicas que se analizan son llevadas a cabo en un sistema formado por un recipiente de reacción y su contenido; dando como resultado un intercambio de energía entre este sistema y sus alrededores.

Las propiedades termoquímicas se obtienen midiendo la energía que se administra o se desprende durante una reacción o transición, y se relacionan con el calor (q) como un cambio en la energía si ocurre a volumen constante (ΔU) o como un cambio en la entalpía si ocurre a presión constante (ΔH).

En el caso concreto de esta investigación, el interés está encaminado hacia la determinación de las propiedades termoquímicas de compuestos derivados de guanidina, que, a pesar del uso extenso de estas sustancias en varios ámbitos de la ciencia y su importancia trascendental, sus

datos termoquímicos no han sido reportados hasta el momento. La importancia radica en la comprensión de su forma estructural microscópica, lo cual involucra el conocimiento de las energías de enlace y la existencia de posibles interacciones inter o intra moleculares presentes, dependiendo del estado de agregación de las sustancias. Con los datos termoquímicos, en algunos casos, es posible predecir la reactividad química de los compuestos, lo cual presenta gran relevancia en la optimización y diseño de procesos a escala industrial.

Para los análisis de los compuestos 1,3-difenilguanidina y 1,3-di-orto-tolilguanidina, de entre las varias técnicas calorimétricas que existen, en este trabajo se usaron la calorimetría de combustión en bomba estática para la determinación de la energía de combustión específica a volumen constante, a la cual después se le aplican correcciones al estado estándar (1 bar) y a la temperatura de referencia de 298.15 K. Posteriormente, este valor fue utilizado en la obtención de la entalpía de formación en la fase condensada, que conjuntamente con los resultados de entalpía de sublimación, determinados por termogravimetría, se pudo calcular la entalpía de formación en fase gaseosa. Para complementar los estudios también se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que aporta información de pureza, temperatura y entalpía de fusión, sirviendo el dato de pureza de guía para tener una noción previa del estado actual de la muestra. También mediante DSC se obtuvieron las capacidades caloríficas a presión constante de los compuestos como una función de la temperatura.

2. Objetivo general

Determinar las propiedades termoquímicas de formación y de cambio de fase de los compuestos: 1,3-Difenilguanidina y 1,3-Di-orto-tolilguanidina a través de técnicas calorimétricas y termogravimétricas.

3. Objetivos específicos

- Determinar la pureza, temperatura y entalpía de fusión de los derivados de guanidina, así como también la relación entre capacidad calorífica y temperatura mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Calcular la entalpía de sublimación aplicando una combinación de las ecuaciones de Clausius-Clapeyron y Langmuir usando los datos de velocidad de pérdida de masa generados por termogravimetría (TGA).
- Obtener por calorimetría de combustión en bomba estática las energías de combustión en fase condensada de los compuestos de estudio para después calcular sus entalpías molares de formación en fase condensada.
- Determinar la entalpía molar de formación de los compuestos en fase gaseosa a partir de las entalpías molares de formación en fase condensada y de las entalpías de sublimación.
- Identificar las posibles relaciones de energía-estructura que existen en dichas sustancias con la revisión de los resultados obtenidos y a través de las interacciones existentes en sus moléculas de tipo intermolecular en la fase sólida e intramolecular en la fase gaseosa.

4. Antecedentes

4.1. Derivados de guanidina y sus aplicaciones.

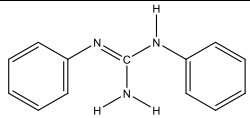
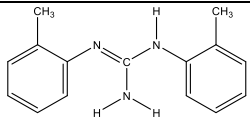
La molécula de guanidina se considera actualmente como una de las bases orgánicas fuertes con una amplia aplicación sintética, en especial actuando como intermediario para la síntesis de una gran variedad de productos farmacéuticos, mientras que en décadas pasadas se usaba más como catalizador a base de puentes de hidrógeno, así como también se aprovechaba su capacidad de servir como ligando en la química organometálica [1].

En la actualidad son muchos los subproductos o derivados que se tienen de la guanidina y que tienen una gran importancia en las áreas industrial y de investigación. Las diarilguanidinas como la 1,3-difenilguanidina y 1,3-di-o-tolilguanidina, son empleadas como aceleradores del proceso de curado en la vulcanización del caucho; debido a su baja actividad no juegan un mayor papel como aceleradores primarios, sin embargo, son muy importantes en combinación con otros aceleradores, por lo que se les denomina aceleradores secundarios [2, 3]. En el caso de la 1,3-di-o-tolilguanidina, otro de sus campos de aplicación es el biológico; para comprobar sus efectos antinocicepticos (bloqueo a estímulos nerviosos) en experimentos con ratones, a través del análisis entre el sitio de unión σ que se encuentra en el sistema nervioso central de los mamíferos y el ligando selectivo 1,3-di-o-tolilguanidina [4-6].

A pesar de las aplicaciones antes mencionadas que tienen los compuestos derivados de guanidina, no se ha encontrado información referente a sus propiedades termoquímicas y solo se han obtenido algunas estimaciones para el 1,3-difenilguanidina y 1,3-di-o-tolilguanidina por medio del método de contribución de grupos [7-9].

En la tabla 1 se indican los nombres, estructuras, fórmulas moleculares, las especificaciones de pureza del proveedor (Sigma Aldrich) y las densidades tomadas de la literatura de los compuestos derivados de guanidina estudiados.

Tabla 1. Compuestos derivados de guanidina propuestos en el trabajo.

Compuesto	Estructura	Fórmula	Masa Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ^a	CAS	Pureza (%)	Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
1,3-Difenilguanidina		$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$	211.262	102-06-7	97	1.1320 [10]
1,3-Di-o-tolilguanidina		$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3$	239.315	97-39-2	99	1.1000 [11]

^aJ. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund, Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 2016; 88(3):265-291.

4.2. Descripción del funcionamiento de las técnicas calorimétricas y termogravimétricas para la obtención de propiedades termoquímicas

Las técnicas analíticas utilizadas en este trabajo permiten la obtención experimental de las propiedades termoquímicas buscadas y por otra parte implican el desarrollo de habilidades diversas para el manejo de las sustancias en estudio. A continuación, se describirá en que consiste cada una de ellas y bajo qué condiciones, leyes o principios son aplicables las ecuaciones empleadas.

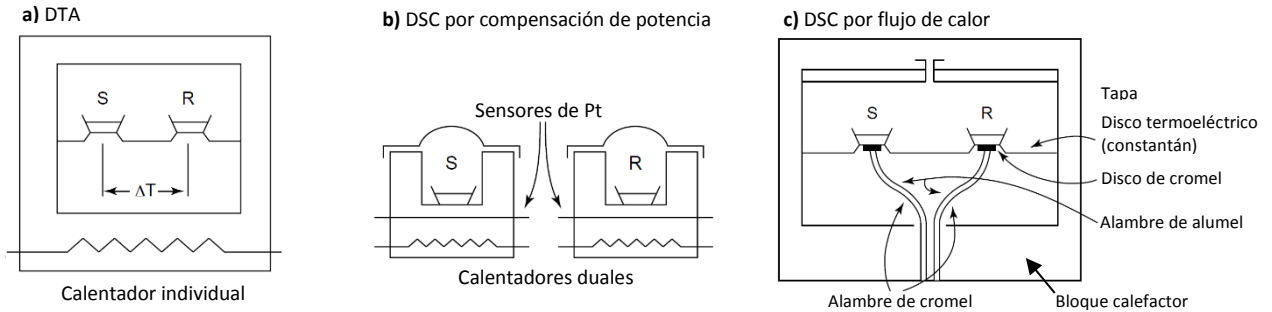
4.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría es un método universal para el estudio de las transformaciones físicas y químicas en sistemas donde ocurren cambios de calor [12]. Existen dos tipos principales de instrumentos térmicos diferenciales disponibles comercialmente, que son el analizador térmico diferencial (DTA) y el calorímetro diferencial de barrido (DSC). Estos instrumentos nos proveen información cuantitativa acerca de los cambios exotérmicos o endotérmicos de un proceso, así como de la capacidad calorífica en función de la temperatura. Algunos ejemplos son el punto de fusión, pureza y temperatura de transición vítrea. Ambas técnicas consisten en la configuración de dos celdas una de muestra y otra de referencia, donde la diferencia básica entre DTA y DSC es que el primero mide diferencias de temperatura entre las celdas de referencia y muestra, mientras que el segundo registra la energía requerida para mantener a la misma temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia inerte durante un cambio de temperatura programado [13, 14].

Hay dos tipos de instrumentos para la obtención de datos por calorimetría diferencial de barrido los cuales son por compensación de potencia y flujo de calor. En el DSC por compensación de potencia se tienen dos hornos individuales, las diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia son compensadas variando el valor requerido para mantener ambas celdas a la misma temperatura, esta diferencia de energía es graficada en función de la temperatura de la muestra. El DSC por flujo de calor utiliza un solo horno, el cual es calentado (en general de manera lineal con el tiempo) y el calor fluye a través de un disco (fabricado con alguna aleación de metales, cuarzo o cerámica) para después calentar la muestra y la referencia. Cuando las celdas son iguales y el arreglo en el portaceldas es simétricamente ideal, el mismo calor fluye hacia la muestra y referencia. La señal de temperatura diferencial ΔT (normalmente en forma de una diferencial de potencial eléctrico) es igual a cero. Si este equilibrio de estado-estacionario es distorsionado debido a una transición en la muestra, se genera una señal diferencial la cual es proporcional a la diferencia entre los flujos de calor a la muestra y referencia [13, 15]. En la figura 1 se muestra un diagrama esquemático de la posición de las celdas para los diferentes instrumentos de análisis térmico diferencial; a) análisis térmico diferencial (DTA), b) calorimetría diferencial de barrido por compensación de potencia, c) calorimetría diferencial de barrido por flujo de calor [13]. Las ventajas de los calorímetros

diferenciales de barrido son: se utilizan pequeñas cantidades de material para analizar (del orden de miligramos), los resultados se generan en periodos cortos de tiempo y en el caso de la obtención de la pureza no se requiere que las impurezas sean conocidas.

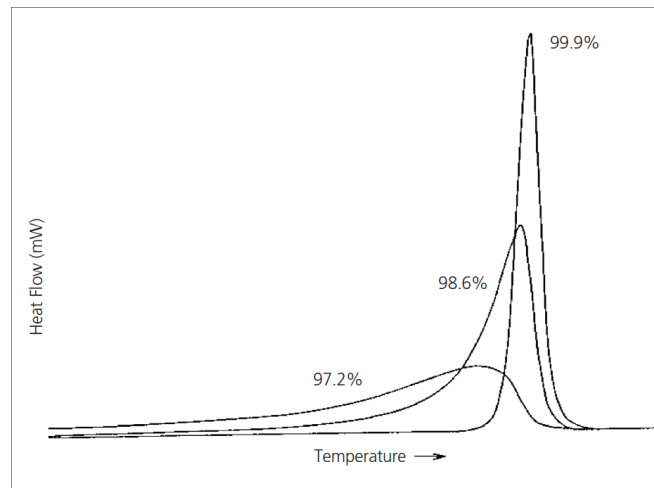
Figura 1. Esquema de las diferencias entre los tipos de analizadores térmicos diferenciales.



4.2.1.1. Pureza, disminución de la temperatura de fusión y ecuación de van't Hoff

La determinación de pureza por medio de DSC está basada en la suposición de que la presencia de impurezas disminuye la temperatura de fusión de una sustancia pura lo cual es representado por un sistema eutéctico simple en donde la impureza (soluto) no forma disoluciones con la sustancia pura (disolvente) en el estado sólido, sino más bien forma una disolución ideal en el estado líquido (fundido) [14, 16]. Este cálculo es aplicable a materiales cristalinos puros (compuestos discretos) en lugar de materiales poliméricos o mezclas, además la pureza del material a analizar no debe ser menor del 95 % mol debido a que las suposiciones hechas ya no son válidas y es preferible una pureza mayor al 97 % mol para que los errores sean minimizados. En la figura 2 se muestran los gráficos para diferentes purzas del ácido benzoico, como puede observarse, generalmente, entre más pura sea la muestra los picos son más estrechos y mejor definidos [16].

Figura 2. Efecto de la pureza en el pico de fusión del ácido benzoico.



Cuando se tiene la presencia de un soluto como es en el caso de una disolución diluida ideal el potencial químico del disolvente líquido se reduce. Si se denota A como el disolvente y a B como el soluto, esta reducción es desde μ_A^* (potencial químico del disolvente puro) a la forma $\mu_A^* + RT \ln x_A$ cuando el soluto está presente. El análisis de la depresión o disminución de la temperatura de fusión se tiene a partir del equilibrio heterogéneo entre el disolvente puro A y la disolución de éste con el soluto presente a una fracción molar x_B . En la temperatura de fusión los potenciales químicos de A son iguales en las dos fases:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A. \quad (1)$$

Después de realizar algunos rearrreglos, sustituciones y suposiciones cuya demostración se muestra en el anexo 1, se tiene lo siguiente:

$$\Delta T = K' x_B \quad \text{con} \quad K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}}H}, \quad (2)$$

donde ΔT es la disminución de la temperatura de fusión, $T^* - T$, R es la constante molar de los gases, T^* es la temperatura de fusión del disolvente puro A, T es la temperatura medida (experimental) y $\Delta_{\text{fus}}H$ es la entalpía de fusión del disolvente. Las disminuciones más grandes de la temperatura de fusión se hallan con disolventes que poseen bajas entalpías de fusión y altos puntos de fusión. Cuando la disolución es diluida, la fracción molar es proporcional a la molalidad del soluto b y es común escribir la última ecuación de la forma:

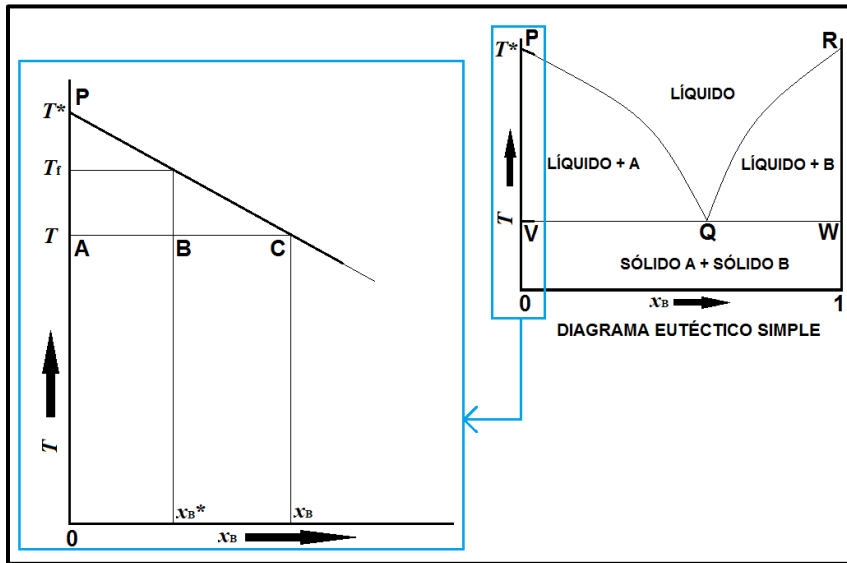
$$\Delta T = K_f b, \quad (3)$$

donde K_f es la constante del punto de fusión empírica [17].

La figura 3 muestra una ampliación de un diagrama eutéctico simple en la región de concentración ($x_B < 0.05$). Si se examina esta figura se pueden detectar dos situaciones con relación a la fracción de muestra fundida F (la cual se define como la razón entre el área parcial y el área total del pico de fusión):

- 1) Cuando la muestra está completamente fundida ($F = 1$), es decir, la temperatura medida en ese momento (T) es mayor a la temperatura de fusión (T_f), la fracción molar del soluto B en el líquido (x_B) es igual a la que existe originalmente en la muestra (x_B^*), en donde x_B^* es el valor mínimo al que x_B puede llegar.
- 2) Cuando la temperatura medida en ese momento (T) es menor a la temperatura de fusión (T_f) y la fracción de la muestra que se ha fundido es menor a la unidad. Esto puede representarse también en términos de las fracciones molares como: $x_B > x_B^*$.

Figura 3. Ampliación de un diagrama eutéctico simple para la obtención de la fracción fundida F .



Otro análisis hecho en la figura 3 es asumir un segmento inicial lineal en el extremo izquierdo de la curva PQ. En este extremo lineal se puede aplicar la regla de la palanca: $\overline{BC} \times n_{\text{líquido}} = \overline{AB} \times n_{\text{sólido}}$, con C igual a la composición de la cantidad fundida en equilibrio con el sólido puro (disolvente A) a la temperatura T , en este punto $x_B > x_B^*$ y la fracción de muestra fundida queda expresada por: $F = n_l/n_s + n_l = \overline{AB}/(\overline{AB} + \overline{BC}) = \overline{AB}/\overline{AC} = x_B^*/x_B$, en donde sustituyendo x_B por la ecuación 2 se tiene la siguiente expresión:

$$F = \frac{x_B^*}{x_B} = \frac{x_B^* R T^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H (T^* - T)}$$

Que reorganizando se obtiene:

$$T = T^* - \left(\frac{x_B^* R T^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H} \right) \frac{1}{F} \quad (4)$$

Si F puede determinarse a varias temperaturas T , un gráfico de T contra $1/F$ también conocido como gráfico de van't Hoff conduce a una línea recta, siempre y cuando $\Delta_{\text{fus}} H$ sea independiente de la temperatura. Por lo que si se conocen T^* y $\Delta_{\text{fus}} H$, entonces x_B^* se puede determinar a partir de la pendiente de la línea recta. Para la construcción de un gráfico de van't Hoff, una curva de DSC como las que se muestran en la figura 2 nos provee los valores de F a las temperaturas T [16].

Es importante resaltar que las porciones o valores de muestra fundida F pueden tomarse en intervalos arbitrarios, pero solamente hasta el punto en que se ha fundido la mitad de la muestra, un poco antes de alcanzar el pico máximo, ya que después de este punto la fusión ocurre demasiado rápido para conservar las condiciones de equilibrio y por lo tanto la ecuación de van't Hoff ya no es válida [18].

Los gráficos de temperatura vs el recíproco de la cantidad fundida ($1/F$) para el caso de muestras puras (alrededor de 99.99%) son lineales. En el caso de compuestos menos puros se observa una curvatura; para este tipo de muestras sus intervalos de fusión se incrementan y el punto donde comienza la fusión es difícil de detectar, por lo que se tiene que hacer una corrección de profundido; es decir, se extiende la anchura de la base del pico de fusión, desplazando el primer punto de la curva a la izquierda hasta donde se considera que comienza la fusión, la porción que se adiciona se conoce como profundido y para fines prácticos esta corrección se expresa como el porcentaje del área total medida del pico [18].

4.2.1.2 Calibración, retraso térmico y corrección a la temperatura

Antes de llevar a cabo cualquier medición es importante realizar una calibración pertinente del calorímetro, obteniendo de este modo una constante de calibración que será ocupada como referencia en los cálculos posteriores; también se establece un intervalo de temperaturas que sea exacto. Con frecuencia se suelen utilizar metales de alta pureza con entalpías de fusión conocidas como patrones de calibración, el más empleado es el indio con $\Delta_{\text{fus}}H = 28.45 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; temperatura de fusión de $156.4 \text{ }^\circ\text{C}$. En una microbalanza, se mide la cantidad de masa suficiente de indio (entre 2 mg y 5 mg) para cubrir la base del crisol de aluminio sobre el cual va depositado, una vez realizado el barrido a una determinada velocidad de calentamiento (dT_p/dt), se obtiene un termograma del pico de fusión, el cual nos proporciona información que es empleada en el cálculo de la constante de calibración, k , a partir de la relación:

$$k = \frac{\Delta_{\text{fus}}H \times m_c}{A_c}, \quad (5)$$

donde $\Delta_{\text{fus}}H$ es la entalpía de fusión del material empleado para la calibración, en $\text{mJ} \cdot \text{mg}^{-1}$, m_c es la masa del material empleado, en miligramos y A_c el área del pico del termograma de calibración. El valor de k puede utilizarse entonces para determinar valores de entalpías para alguna otra sustancia [19].

El flujo de energía térmica del portamuestras, en la temperatura programada (T_p), hacia la muestra, a una temperatura ligeramente menor (T_s), está gobernada por la ley de enfriamiento de Newton:

$$T_p - T_s = \frac{dH}{dt} R_0, \quad (6)$$

donde R_0 es la resistencia térmica. Este valor puede ser obtenido para el instrumento a partir de la curva de fusión de un estándar de alta pureza (indio). Este material fundirá en un intervalo de temperatura muy estrecho por lo que cuando la temperatura programada (T_p) continúa incrementándose con el tiempo, la temperatura de la muestra (T_s) se mantiene constante, por lo tanto, $dT_s/dt = 0$ y entonces diferenciando la ecuación 6 con respecto al tiempo queda de la forma:

$$\frac{dT_p}{dt} - \frac{dT_s}{dt} = R_0 \frac{d}{dt} \left(\frac{dH}{dt} \right)$$

Por lo tanto

$$\frac{dT_p}{dt} = R_0 \frac{d}{dt} \left(\frac{dH}{dt} \right) = R_0 \frac{dT}{dt} \cdot \frac{d}{dT} \left(\frac{dH}{dt} \right) = R_0 \phi \frac{d}{dT} \left(\frac{dH}{dt} \right)$$

Donde $\phi = \frac{dT}{dt} = \frac{dT_p}{dt}$

y con lo cual

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{dH}{dt} \right) = \frac{1}{R_0}$$

Entonces R_0 se puede determinar a partir de la pendiente de una curva obtenida por DSC del estándar de alta pureza. El valor de R_0 es usado después, gráfica o analíticamente, para corregir la temperatura programada (T_p), a la temperatura real de la muestra (T_s). Por tanto, T_s y no T_p es la temperatura que se grafica contra $1/F$ [14].

4.2.1.3 Capacidad calorífica

La capacidad calorífica representa una de las propiedades más importantes de los materiales. Conocer este valor en función de la temperatura de una manera precisa es la base para la determinación de cualquier cantidad termodinámica relacionada con la estructura y estabilidad de los compuestos orgánicos. En particular, las capacidades caloríficas molares se usan para la obtención de las entalpías y entropías de sublimación o vaporización a $T=298.15$ K [20, 21]. Con el uso normal de celdas para DSC que no están herméticamente selladas (la tapa se coloca encima de la celda con una ligera compresión), siempre resultan capacidades caloríficas a presión constante C_p . El cambio en la presión de celdas herméticamente selladas generalmente es pequeño y como para fases condensadas la dependencia de la capacidad calorífica con respecto a la presión también es demasiado pequeña, entonces la capacidad calorífica medida es cercanamente la misma que a una presión normal [15].

Cuando un material está sometido a un aumento progresivo y lineal de temperatura, la velocidad de flujo de calor a la muestra es proporcional a la capacidad específica en cada instante. Observando esta velocidad de flujo en función de la temperatura y comparándola con

una sustancia patrón en las mismas condiciones de trabajo, se puede obtener la capacidad calorífica específica, c_p , en función de la temperatura.

4.2.1.3.1 Método absoluto de los dos pasos y factor de calibración

El procedimiento consiste en colocar en los portamuestras de muestra y de referencia los crisoles de aluminio vacíos. Se registra la línea base isotérmica a la temperatura inferior; inmediatamente después se inicia un intervalo programado de temperaturas; luego se registra la línea base isotérmica a la temperatura superior. Las dos líneas base isotérmicas se utilizan para interpolar una línea base en la zona de barrido. Con este primer paso se obtiene la velocidad de flujo de calor de la línea cero (Φ_0), cuya determinación es importante debido a que es un reflejo de la inevitable asimetría del equipo DSC [19].

En el segundo paso se repite el procedimiento con una cantidad de muestra conocida en el crisol de muestra y se obtiene un registro de dH/dt frente al tiempo, con lo cual la capacidad calorífica de la muestra puede ser calculada como se indica en la ecuación 7:

$$c_s = \frac{K_\Phi(T) \cdot (\Phi_s - \Phi_0)}{\beta \cdot m_s}, \quad (7)$$

donde c_s es la capacidad calorífica específica de la muestra, m_s la masa de la muestra, Φ_s y Φ_0 son las velocidades de flujo calorífico (dH/dt) de la muestra y del crisol vacío (blanco) respectivamente, β es la velocidad de calentamiento (dT_p/dt) y $K_\Phi(T)$ es el factor de calibración dependiente de la temperatura que se asume constante con el tiempo y debe ser determinado cuidadosamente.

La figura 4 muestra un gráfico en donde se observan los barridos para los pasos mencionados más uno adicional para una sustancia de calibración (método de los tres pasos) [15], cabe mencionar que el método de los dos pasos, a diferencia del de los tres pasos, realiza una sola calibración con la que se obtiene el factor de calibración que es utilizado en los cálculos de las mediciones posteriores; es por esta razón que se considera un método más simple en el que se ahorra tiempo para completar las mediciones y con una optimización adecuada de los parámetros experimentales se obtiene una buena precisión de los resultados.

En la calibración del equipo para determinar capacidades caloríficas, aunque el zafiro resulta apropiado como material de referencia, se prefiere utilizar el ácido benzoico porque es el recomendado para las mediciones de compuestos orgánicos. El procedimiento a seguir en este tipo de calibración se describe en el siguiente párrafo:

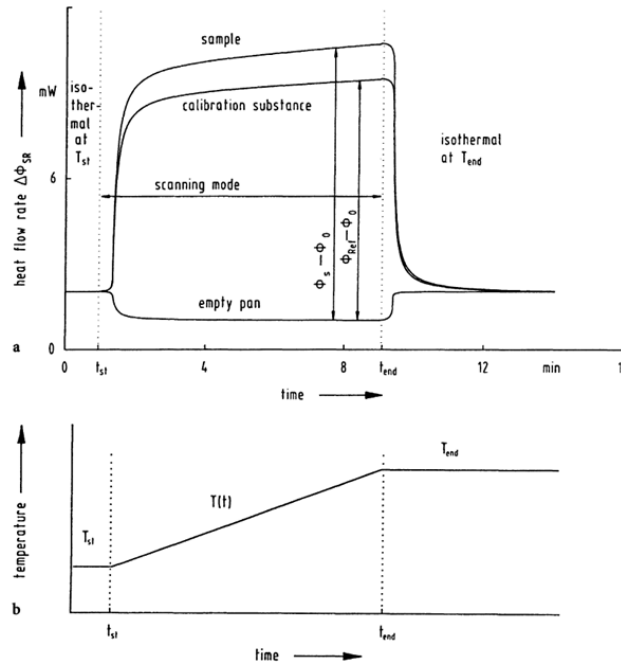
Como primer paso se calibra el equipo en flujo de calor y en temperatura usando el calor de fusión de una cantidad conocida de sustancia de referencia, en este caso indio, después para

las mediciones de capacidad calorífica se realiza la calibración de velocidad de flujo de calor con el promedio de tres a cinco barridos del ácido benzoico y se establece el factor de calibración que se aplica en la ecuación 7.

Las mediciones de capacidad calorífica deben llevarse a cabo en ambientes inertes, para evitar la alteración del flujo de calor alrededor de cero grados Celsius, por lo que se utiliza un gas acarreador (nitrógeno) que necesita ser extra puro, y es aconsejable interceptar la línea de gas con una trampa de silica gel con la finalidad de maximizar el secado, esto asegura la ausencia de trazas líquidas [22].

Las cantidades de muestra que regularmente se emplean en este análisis son de 10 mg a 30 mg para lograr un contacto efectivo entre la base del crisol y la muestra, incluso algunos autores recomiendan usar la muestra en forma de comprimido o pastilla [23] y las velocidades de calentamiento pueden ser entre (2 y 10) $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$, aunque es mejor usar velocidades entre (5 y 10) $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ por que la diferencia entre los flujos de calor en los experimentos a diferentes temperaturas es baja y se vuelven casi independientes de la velocidad de calentamiento [24].

Figura 4. Diagrama de la técnica convencional de los tres pasos para la determinación de capacidad calorífica, **a** esquema del curso de la medición, **b** el cambio de la temperatura durante el barrido [15].



4.2.2 Termogravimetría

La termogravimetría (TG) es la rama del análisis térmico que examina el cambio de masa de una muestra en función de su temperatura (modo dinámico) o en función del tiempo (modo isotérmico). TG es usada para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de los materiales bajo una variedad de condiciones y examina la cinética de los procesos fisicoquímicos que ocurren en la muestra. El cambio de masa característico del material es fuertemente dependiente de las condiciones experimentales empleadas, factores tales como la masa, volumen y forma física de la muestra; la forma y naturaleza del soporte de la muestra (crisol); la naturaleza y presión de la atmósfera dentro de la cámara de muestra y la velocidad de calentamiento, todos influyen de manera importante en la curva registrada.

4.2.2.1 Características y componentes de un analizador termogravimétrico (TGA)

Las curvas TG son generadas utilizando una termobalanza. Los elementos principales de una termobalanza son la microbalanza electrónica, el horno, programador de temperatura y un instrumento que registra simultáneamente los datos de salida de estos dispositivos.

La microbalanza debe medir de forma exacta y reproducible los cambios de masa de la muestra bajo un intervalo amplio de temperaturas y a diferentes condiciones atmosféricas.

La microbalanza también provee una señal electrónica que se usa para monitorear el cambio de masa con la ayuda de un registrador gráfico o microcomputadora.

La muestra en estudio se coloca en un portamuestras (crisol) el cual está soportado o suspendido en el brazo de la microbalanza, la temperatura de fusión del crisol debe ser al menos 100 K mayor que el intervalo de temperatura del experimento y no deben existir reacciones químicas entre éste y la muestra. Los crisoles se elaboran típicamente de platino, aluminio, cuarzo o alúmina (cerámica), estos materiales deben permitir una transferencia de calor uniforme y eficiente como sea posible hacia la muestra; la forma, conductividad y masa térmicas de los crisoles también es importante.

El horno debe tener una zona de calentamiento lo suficientemente grande para acomodar al crisol con la muestra a una temperatura uniforme que generalmente corresponde a la temperatura registrada del horno. Para asegurar que la temperatura del horno sea controlada adecuadamente en el transcurso del experimento, la temperatura de operación máxima debe ser al menos 100 K mayor al intervalo experimental deseado, la capacidad calorífica del horno debe ser lo más baja posible para facilitar el calentamiento rápido de la muestra y reducir el retraso térmico entre la temperatura programada y la temperatura real de la muestra. También es esencial que de ninguna manera el horno afecte el mecanismo de la microbalanza, a altas temperaturas, los efectos de radiación y convección pueden alterar las mediciones en la

microbalanza, razón por la cual se han diseñado microbalanzas en varias geometrías y configuraciones.

El equipo TGA también incluye un termopar con el cual se monitorea la temperatura de la muestra, pero debido a la naturaleza de la microbalanza este termopar no se encuentra en contacto directo con la muestra, más bien mide la temperatura de la atmósfera en la proximidad a la muestra.

En el caso de la muestra, la masa, el volumen y su forma afectan enormemente las características de la curva TG. Muestras en forma de polvo y con masas del orden de los miligramos son ideales para este estudio, ya que entre más compacta sea la muestra se tiene una mejor relación entre su área y volumen por lo que a una temperatura dada el grado de descomposición es mayor que para muestras menos compactas, además de esto también se alcanzan mejores equilibrios.

El análisis TG se puede realizar bajo una variedad de condiciones atmosféricas, las cuales incluyen alta presión (>300 MPa), vacío ($<10^{-3}$ Pa) y a presión atmosférica; ya sea en presencia de un gas inerte, corrosivo, oxidante o reductor. Los gases de purga empleados incluyen aire, Ar, Cl₂, CO₂, H₂, HCN, H₂O, He, N₂, O₂ o SO₂.

La velocidad de calentamiento que es recomendable utilizar se encuentra en el intervalo de 5 a 10 K·min⁻¹, es preferible evitar trabajar a velocidades de calentamiento altas porque esto reduce la resolución en la curva TG.

4.2.2.2 Calibración en masa y temperatura

La calibración en masa para el analizador TG se hace ajustando diferentes intervalos de masa (límite inferior y superior) con patrones de masa que dependerán del equipo utilizado. Esta calibración debe realizarse al menos una vez al mes y los parámetros obtenidos se almacenan internamente en el instrumento.

En la calibración de temperatura, generalmente se utilizan los puntos de Curie de materiales ferromagnéticos. El punto de Curie de un material ferromagnético se describe como la temperatura a la cual el material se convierte en uno paramagnético y la fuerza magnética medida es reducida efectivamente a cero. Si el material ferromagnético (ferromagneto) es colocado sobre el crisol de una termobalanza, el cual es sometido a un campo magnético constante (en este caso un imán), la masa que registra la microbalanza es la suma de la masa real del material y la masa magnética debido a la interacción entre el ferromagneto y el campo magnético permanente. Cuando el ferromagneto es calentado hasta su punto de Curie, la masa magnética disminuye a cero y la balanza registra una aparente pérdida de masa.

Si varias referencias estándar ferromagnéticas son colocadas en el crisol a la vez una curva de calibración de múltiples puntos es obtenida sobre un amplio intervalo de temperaturas.

La gran desventaja de esta calibración es que el punto de Curie es sensible a la composición y pureza del material ferromagnético [25].

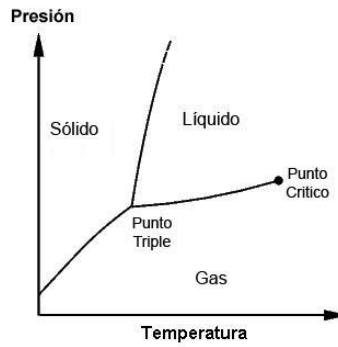
4.2.2.3. Determinación de entalpías de cambio de fase

Con frecuencia los datos de velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura obtenidos de un análisis por termogravimetría son empleados en la determinación de entalpías de sublimación o vaporización (según sea el caso) bajo ciertas suposiciones, teorías y modelos matemáticos. Esto es aplicable para la gran mayoría de compuestos siempre y cuando se alcancen las condiciones correctas para su análisis por esta técnica, incluso algunos autores han logrado encontrar las condiciones óptimas para la obtención de las entalpías de vaporización para compuestos moleculares iónicos y poco volátiles cuyos resultados tuvieron bastante concordancia con los de otras técnicas (ebullimetría, transpiración, etc.) [26].

4.2.2.3.1 Ecuación de Clausius-Clapeyron

Para los procesos de cambio de fase, la evaluación de las propiedades termodinámicas se centra en sistemas de dos fases en equilibrio, en donde los potenciales químicos (energía de Gibbs molar) de cada fase se igualan. El equilibrio que se presenta en una sublimación (sólido-gas) o evaporación (líquido-gas) es representado en un diagrama de fases (figura 5) por medio de una línea de frontera de fases o también llamada línea de coexistencia, cuya pendiente (dp/dT) es útil para la obtención de las entalpías de cambio de fase.

Figura 5. Diagrama de fases general de la variación de la presión con respecto a la temperatura.



Los cambios en los potenciales químicos deben ser iguales y se escriben de la forma $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$, donde α y β son las fases presentes. Tomando la ecuación $dG = Vdp - SdT$ se conoce $d\mu = -S_m dT + V_m dp$ para cada fase, con lo cual se tiene la igualdad: $-S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dp = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dp$ donde $S_{\alpha,m}$ y $S_{\beta,m}$ son las entropías molares de las fases y $V_{\alpha,m}$ y $V_{\beta,m}$ son sus volúmenes molares; por lo tanto $(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}) dp = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) dT$ se rearrregla en la ecuación 8 también conocida como ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V}, \quad (8)$$

en esta expresión $\Delta_{\text{trs}}S = S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}$ y $\Delta_{\text{trs}}V = V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}$ son la entropía y volumen de transición respectivamente. La ecuación de Clapeyron es una expresión exacta para la pendiente de la línea de frontera de fase y aplica a cualquier equilibrio de fase de cualquier sustancia pura. Ya sea que se produzca una transición de vaporización o sublimación, la entropía a la temperatura T es igual a $\Delta_{\text{trs}}H/T$; por lo tanto, la ecuación de Clapeyron para la frontera líquido o sólido-vapor es:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T\Delta_{\text{trs}}V}. \quad (9)$$

A una distancia no muy cercana al punto crítico en un diagrama de fases el volumen molar de un gas es mucho más grande que el volumen molar de un líquido o sólido (según sea el caso) y se puede escribir $\Delta_{\text{trs}}V \approx V_m(\text{g})$, además si se asume que el vapor generado en equilibrio con la fase condensada se comporta como un gas ideal. Con estas dos aproximaciones la ecuación de Clapeyron cambia a $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T(RT/p)}$ en la cual se utiliza $\frac{dp}{p} = d \ln p$ para obtener la ecuación de Clausius-Clapeyron para la variación de la presión de vapor con respecto a la temperatura [17, 27]:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}\bar{H}}{RT^2}, \quad (10)$$

donde p es la presión de vapor, T la temperatura, R la constante molar de los gases ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y $\Delta_{\text{trs}}\bar{H}$ es la entalpía molar de transición (cambio de fase).

Al igual que la ecuación de Clapeyron, la ecuación de Clausius-Clapeyron es importante para entender la apariencia de los diagramas de fase, particularmente la localización y forma de las líneas de frontera de fase líquido-vapor y sólido-vapor.

4.2.2.3.2 Ecuación de Langmuir

El principio básico en la obtención de presiones de vapor con relación a las velocidades de evaporación (velocidad de pérdida de masa) de una sustancia fue propuesto por Langmuir y está basado en la teoría cinética de los gases, en la cual se considera el lado de un cubo unitario de vapor que delimita la superficie de la fase condensada de una sustancia, la mitad de las moléculas en esta unidad de volumen se mueven hacia la superficie y la otra mitad sale de esta.

Si ρ es la densidad del gas, entonces la masa de gas moviéndose hacia la superficie de la sustancia en fase condensada es $\frac{1}{2} \rho$ y sea Ω la velocidad promedio (aritmética) de las moléculas, el componente de la velocidad promedio en cualquier dirección es $\frac{1}{2} \Omega$.

Por lo tanto, la velocidad promedio con la cual las moléculas gaseosas en la masa $\frac{1}{2} \rho$ se aproximan a la superficie es $\frac{1}{2} \Omega$. La masa de gas que impacta contra la unidad de superficie de la sustancia por segundo es por lo tanto $\frac{1}{2} \rho \times \frac{1}{2} \Omega$.

Finalmente, suponiendo el comportamiento de gas ideal para el vapor se tiene que $\rho = \frac{pM}{RT}$, y a partir de la teoría cinética de los gases se tiene la velocidad promedio $\Omega = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$; entonces sustituyendo estas expresiones en el producto ($\frac{1}{2} \rho \times \frac{1}{2} \Omega$), Langmuir desarrolló la ecuación (11):

$$\frac{dm}{dt} = \alpha A \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p. \quad (11)$$

En la ec. (11) A es el área de la superficie de contacto, M la masa molar de la sustancia, p es la presión de vapor, T la temperatura, R la constante molar de los gases, dm/dt es la velocidad de evaporación o de pérdida de masa y α es el coeficiente de vaporización cuyo valor dependerá de si el gas que impacta en la superficie se condensa o es reflejado, en el experimento propuesto por Langmuir el valor de α fue la unidad para moléculas con alta masa molecular y bajo condiciones de vacío [28].

4.2.2.3.3 Ecuación de Pieterse y Focke

Cuando los experimentos termogravimétricos no suceden en condiciones de vacío e involucran la evaporación de una sustancia sólida o líquida (compuesto A) a través de una capa de gas inerte B formada por un flujo constante de este gas, ocurre un proceso de difusión en el cual las moléculas del compuesto A al ser difundidas en el gas B son arrastradas por este y ya no pueden regresar hacia la superficie del compuesto A para condensarse o reflejarse estableciendo el equilibrio, razón por la cual ya no se cumple con lo estipulado en el desarrollo de la ecuación de Langmuir y es necesario incluir algunas modificaciones.

Pieterse y Focke calcularon la pérdida de masa en estado estacionario tomando en cuenta el fenómeno de difusión asumiendo lo siguiente:

1. El vapor generado tiene un comportamiento de gas ideal y la solubilidad del compuesto A en el gas B sigue la Ley de Raoult.

2. El valor de la concentración de A es constante en la superficie de la muestra y es igual a la concentración de equilibrio a la temperatura y presión en ese instante, lejos de la superficie de la muestra la concentración es despreciable.
3. El gas acarreador B es insoluble en la muestra líquida o sólida en estudio.
4. El experimento termogravimétrico se realiza bajo condiciones isotérmicas con rampas de temperatura lineales.
5. La reducción de la muestra en fase condensada en el límite de su superficie debido a la pérdida de masa es lo suficientemente lenta como para afectar el trayecto de la difusión.
6. Todas las propiedades físicas, como por ejemplo el coeficiente de difusión (D_{AB}) son independientes de la concentración.
7. No se considera la posibilidad de que exista asociación entre las moléculas gaseosas de la muestra o que ocurran reacciones químicas.
8. La diferencia entre la aparición de los fenómenos de contradifusión equimolar del compuesto A y el gas inerte B y la difusión del compuesto A en el gas inerte B es demasiado pequeña, que cualquiera de estas situaciones es útil para obtener un buen estimado del flujo molar.
9. La velocidad del transporte de masa está limitada por el mecanismo de difusión y no por la velocidad de flujo del gas inerte B

Comúnmente se plantea también lo siguiente: para simplificar los cálculos se usa una muestra con forma cilíndrica a presión y temperatura constantes, además se hace la suposición de que las moléculas gaseosas que salen de la superficie en el borde superior siguen la misma geometría; la velocidad de evaporación es obtenida a partir de un gradiente de concentración desde la superficie de la muestra. En la práctica es conveniente expresar el flujo de gas evaporado (mol por tiempo) en términos de un parámetro empírico llamado coeficiente de transferencia de masa k_c en la ecuación 12:

$$\frac{dn_A}{dt} = k_c A (C_{A,s} - C_{A,\infty}). \quad (12)$$

El coeficiente de transferencia de masa está en función de la geometría y se expresa en términos de factores de forma $k_c = D_{AB} \frac{S}{A}$, el factor de forma S para geometrías cilíndricas parcialmente llenadas con la muestra es equivalente a $S = \frac{A}{z}$, en donde A es el área de la superficie en el borde superior cilíndrico y z es la altura ocupada por el gas, y con esto entonces la ecuación 10 puede reescribirse como:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{D_{AB}A}{z} (C_{A,s} - C_{A,\infty}). \quad (13)$$

Las suposiciones 1 y 2 implican que $C_{A,\infty}$ (concentración de A lejos de la superficie) sea igual a cero y que $C_{A,s}$ (concentración de A en la proximidad de la superficie) sea igual a p_A/RT . Por lo tanto, la ecuación 13 queda de la forma

$$\frac{dn_A}{dt} = \left(\frac{D_{AB}A}{zRT} \right) p_A. \quad (14)$$

Finalmente, ya que la concentración del compuesto de la muestra en la fase gaseosa es muy baja, la velocidad de pérdida de masa del compuesto A de la muestra medida por TG está relacionada con la velocidad de pérdida molar por la ecuación 15:

$$\frac{dm_A}{dt} = M_A \frac{dn_A}{dt} = \left(\frac{AM_A}{zRT} \right) p_A D_{AB}. \quad (15)$$

Esta es la forma general de la ecuación para las mediciones de velocidad de evaporación por TG a presiones finitas cuando la transferencia de masa está limitada por el proceso de difusión [29].

Con la revisión de las ecuaciones anteriores para la obtención de presiones de vapor, se puede emplear una combinación de cualquiera de estas junto a la ecuación de Clausius-Clapeyron para la determinación de las entalpías de cambio de fase. Debido a que el TG trabaja en condiciones de flujo constante de gas inerte y no en condiciones de vacío, la combinación de ecuaciones es entre la de Pieterse y Focke y Clausius-Clapeyron, por lo que, para el caso de la obtención de entalpías de sublimación la combinación queda de la siguiente forma:

$$\ln \left(\frac{dm_A}{dt} \cdot T \right) = C' - \frac{\Delta_{\text{sub}} \bar{H}}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (16)$$

donde $C' = \ln \left(\frac{M_A D_{AB} A}{zR} \right) + C$ es una constante que involucra todos los parámetros geométricos.

4.2.3 Calorimetría de combustión

De manera general la combustión es vista como una reacción química que ocurre rápidamente y de naturaleza altamente exotérmica, su estudio comprende diferentes disciplinas, entre ellas: la termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos (cuando alguno de los reactivos es un fluido) y fenómenos de transporte [30].

La calorimetría de combustión está enfocada en la determinación de la cantidad de energía liberada (también llamada calor de combustión) de una reacción que se produce entre una sustancia combustible (habitualmente conformada por C, H, O) y una sustancia oxidante

(oxígeno gaseoso) como reactivos y que genera principalmente dióxido de carbono y agua como productos.

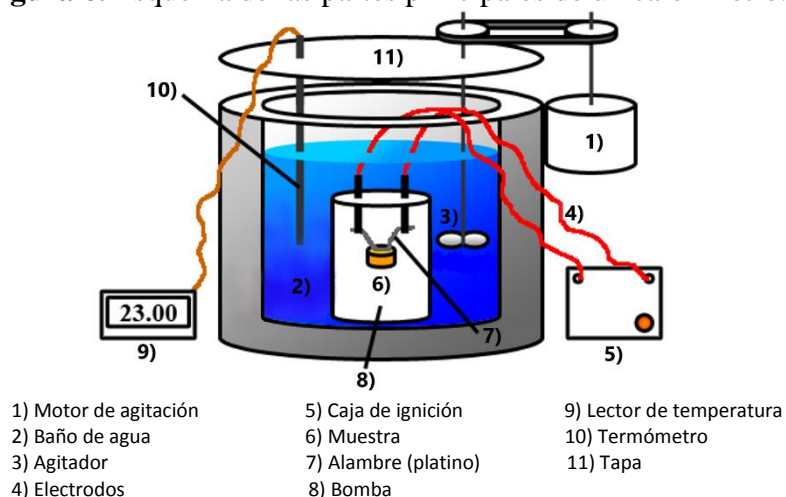
Un experimento de calorimetría de combustión consta de tres partes: la parte calorimétrica que se ocupa de la determinación exacta de una cantidad de energía, la parte química que se ocupa de la caracterización precisa de los estados inicial y final, y por último la reducción del resultado obtenido en el experimento calorimétrico a la energía de combustión en el estado estándar a $T=298.15\text{ K}$, a partir de la cual se calcula la entalpía de formación estándar.

El calorímetro es un dispositivo adaptado para llevar a cabo la reacción de combustión, su composición puede explicarse en dos apartados, el primero, la parte interna que es el lugar donde toma lugar el proceso y en donde se realizan las mediciones de incremento de temperatura (sistema), los elementos que lo componen son:

- 1) La bomba que consiste en un contenedor cerrado con paredes gruesas de acero inoxidable en la cual se produce la reacción de combustión a partir de la ignición de un material combustible en una atmósfera de oxidante a presiones por encima de la atmosférica.
- 2) Una cubeta llena con agua (fluido térmico) dentro de la cual va sumergida la bomba.

El segundo apartado es una chaqueta que mantiene los alrededores a temperatura constante y se encuentra en contacto térmico con la parte externa del sistema. Adicionalmente a los apartados mencionados anteriormente también se encuentran los dispositivos de agitación, calentamiento, medición de temperatura, electrodos, etc. En la figura 6 se muestra de manera general una imagen de las partes en las que está conformado un calorímetro de este tipo [31].

Figura 6. Esquema de las partes principales de un calorímetro.



4.2.3.1. Clasificación de los calorímetros

De acuerdo con las características de flujo térmico entre la parte interna del calorímetro y su chaqueta, los diferentes tipos de calorímetros usados en el estudio de reacciones de combustión se clasifican en: adiabáticos, de flujo de calor e isoperibólicos [32].

- **Calorímetro adiabático:** En el caso ideal, no hay intercambio de energía entre la parte interna y la chaqueta del calorímetro debido a que se encuentran a la misma temperatura durante todo el experimento. La conductividad térmica del interespacio se mantiene lo más pequeña posible.
- **Calorímetro de flujo de calor:** En este caso, la parte interna está rodeada por un “disipador de calor” (termostato) de una alta capacidad calorífica, la superficie externa de la parte interna del calorímetro la “celda” está en contacto directo con la superficie interna del disipador de calor a través de termopilas conformadas por un gran número de termopares o elementos semiconductores.
- **Calorímetro isoperibólico:** Para este calorímetro, la parte interna del calorímetro se encuentra rodeada por una chaqueta a temperatura constante regulada por un termostato, por lo tanto, la temperatura de los alrededores es constante y la conductividad térmica del interespacio se mantiene lo más pequeña posible. La mayoría de los calorímetros pertenecen a esta categoría.

4.2.3.2 Calibración de calorímetros para reacciones en una bomba a volumen constante

El equivalente de energía de un sistema calorimétrico con bomba se puede determinar por cualquiera de estos dos métodos:

- a) **Energía eléctrica:** la determinación del incremento de temperatura del sistema debido a la adición de una cantidad medida de energía eléctrica.
- b) **Energía de combustión (sustancia de referencia):** la determinación del incremento de temperatura producida por la combustión en la bomba de una cantidad medida en masa de sustancia estándar, cuyo calor de combustión por unidad de masa ya ha sido determinado en términos de energía eléctrica.

El primero de estos dos métodos genera una medición más directa del equivalente de energía en términos de unidades de energía eléctrica, pero tiene la desventaja de ser más difícil de llevar a cabo, además de que consume demasiado tiempo comparado con el segundo método y requiere de aparatos más costosos y elaborados, por lo que las calibraciones eléctricas deben ser realizadas por especialistas en laboratorios nacionales de estandarización.

El segundo método, por otra parte, puede ocupar el mismo aparato y dispositivos que los usados en una medición de energía de combustión habitual. Este método es más accesible que el primero en cuanto a la sustancia estándar, el ácido benzoico, que posee un calor de combustión que ya ha sido determinado en diferentes laboratorios [33].

4.2.3.3. Compuestos orgánicos con nitrógeno y correcciones al estado estándar

En la combustión de compuestos que no contienen nitrógeno, el ácido nítrico se forma por la oxidación de alguna cantidad de nitrógeno remanente como impureza en el oxígeno utilizado, por otra parte, en el caso de la combustión de compuestos orgánicos que si contienen nitrógeno existe la formación de una mayor cantidad de ácido nítrico. Sin embargo, la mayoría del nitrógeno en estos compuestos se libera como nitrógeno gaseoso, usualmente el 10% o menos del nitrógeno en el compuesto aparece como ácido nítrico.

El valor de la energía de formación de la solución de ácido nítrico 0.1 N que se recomienda usar es de $57.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, la corrección para el efecto de la concentración en la energía de formación del ácido nítrico debe tomarse en cuenta como parte de la reducción al estado estándar.

También se considera la probable formación de ácido nitroso, pero con relación a la formación de ácido nítrico, su cantidad resulta despreciable [33].

La energía liberada cuando la combustión de una sustancia toma lugar en la calorimetría con bomba puede diferir significativamente a la disminución de la energía interna para la reacción de combustión bajo condiciones estándar. Este hecho fue enfatizado por Washburn en 1933 en un documento titulado “Standard States for Bomb Calorimetry” [34], en donde se trataron con detalle las correcciones que deben ser aplicadas a los datos generados por la calorimetría con bomba para que de esta forma los investigadores puedan obtener los valores del cambio en energía interna en el estado estándar, la cual es una forma idealizada y se denomina energía de combustión idealizada, designada como Δu_c° .

La reacción de combustión idealizada convenientemente ocurre en una serie de procesos, uno de los cuales es el proceso real de la bomba y los restantes son ideales.

El primer proceso comienza con la sustancia, el oxígeno en exceso, nitrógeno (proveniente como impureza del oxígeno empleado), y agua, todos en sus estados estándar a una temperatura de referencia T_h . Después son colocados dentro de la bomba de combustión, y se establece un equilibrio a T_h , con la excepción de que la sustancia no debe mezclarse con los otros materiales.

Las fases que constituyen el sistema son:

- a) Cualquiera de las fases en que se presente la sustancia.
- b) Una fase gaseosa que consiste en oxígeno, nitrógeno y vapor de agua.
- c) Una fase líquida que consiste en agua saturada con oxígeno y nitrógeno disueltos.

El siguiente proceso es el proceso real de la bomba, en el cual el contenido actual inicial de la bomba es convertido al contenido actual final de la bomba, y la temperatura incrementa desde T_i hasta T_f . Dos fases resultan principalmente:

- a) La fase gaseosa consistente de oxígeno, dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua.
- b) Una fase líquida consistente de una solución acuosa de ácido nítrico y nitroso saturada con oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno disueltos.

El siguiente proceso consiste en traer el contenido final de la bomba desde su estado de equilibrio a T_f hasta su estado de equilibrio a T_h .

En la forma idealizada del proceso final, los ácidos nítrico y nitroso son descompuestos a nitrógeno, oxígeno y agua; todo el oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno son removidos desde la bomba, separados unos de otros, y llevados individualmente a sus estados estándar a T_h . El cambio neto en esta serie de procesos es justamente la reacción de combustión idealizada y la suma de los cambios en energía interna para todos los procesos es, por lo tanto, la energía de combustión idealizada, Δu_c° .

5. Desarrollo experimental

Antes de iniciar con el trabajo experimental se llevan a cabo análisis preliminares para examinar el comportamiento y la pureza de los compuestos a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Si las muestras resultan con un valor de fracción molar menor o igual a 0.98, se prosigue con un método de purificación. En el caso de la purificación por recristalización los disolventes utilizados para este fin deben ser los más convenientes para facilitar la separación de las impurezas y el secado del material de trabajo, en este caso los más adecuados para realizar esta tarea fueron el etanol y el agua.

5.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

5.1.1. Pureza, temperatura y entalpía de fusión.

Se utilizó el equipo DSC de flujo de calor marca TA Instruments modelo Q2000 acoplado a un sistema de enfriamiento refrigerado (RCS) y a un sistema de cómputo para la adquisición de los datos generados como se muestra en la figura 7.

Figura 7. Calorímetro Diferencial de barrido Q2000 TA Instruments.

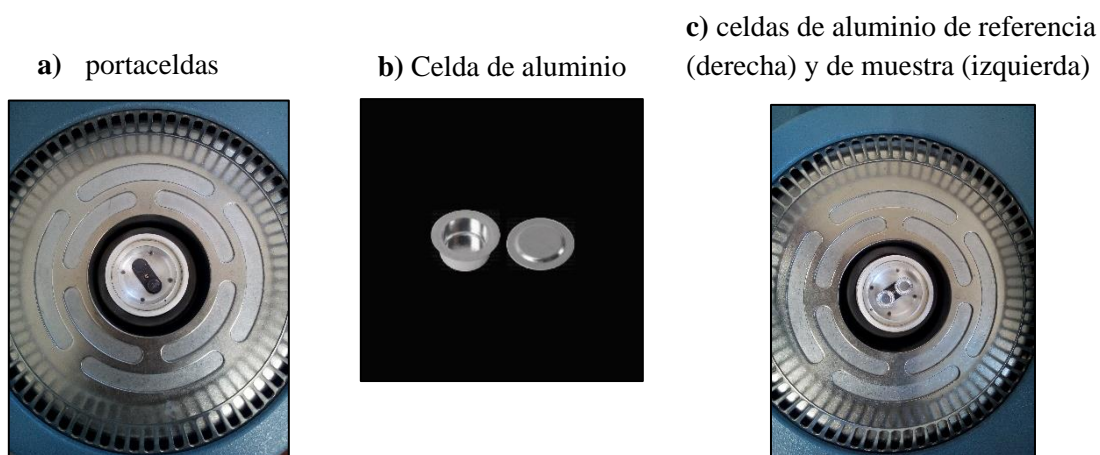


Antes de iniciar con los experimentos es importante realizar una limpieza y calibración para asegurar unos resultados confiables. Para este equipo se utilizó la calibración Tzero que consiste en dos calibraciones separadas. La primera involucra correr un método programado con los portaceldas vacíos y después ocupar el mismo método, pero colocando dos discos de zafiro uno de referencia y otro de muestra para determinar los valores de capacitancia y resistencia para cada portaceldas. La segunda calibración implica correr un método preestablecido para un estándar con entalpía de fusión conocida (en este caso indio) y evaluar su endoterma de fusión para determinar una constante de celda. También se

calibra el eje x de temperatura, es decir, el intervalo de valores de temperatura en el que se pueden realizar los experimentos tomando en cuenta esta calibración. Una vez completado estos procedimientos es posible continuar con el estudio.

Para la preparación de las muestras se midieron masas de compuesto entre 1 a 2 mg y se depositaron en el interior de celdas de aluminio con tapa (Fig. 8, b)) que fueron medidas en masa previamente (celda vacía) en una balanza marca Mettler Toledo modelo UMX2 (precisión $\pm 0.1 \mu\text{g}$), después de cerrar y prensar la tapa a la celda se registra la masa final (celda con muestra). Dentro del equipo, en la sección del horno se colocan la celda de referencia que consiste en una celda vacía sellada con su tapa de un peso parecido a la celda que contiene la muestra y la celda de muestra sobre sus respectivos portaceldas de tal forma que se ubiquen a la misma distancia del termopar, como se indica en la figura 8.

Figura 8. Sección interna del horno del equipo DSC.



Para definir los parámetros instrumentales en cada compuesto y evaluar su pureza inicial en fracción molar, primero se corrió un método de prueba con temperatura inicial de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y temperatura final de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

De acuerdo con los datos preliminares, se obtuvo una fracción molar menor a 0.99 para el compuesto 1,3-Difenilguanidina por lo que fue necesario recristalizarlo en una mezcla de disolventes etanol-agua en proporción 3/5. Para el compuesto 1,3-Di-orto-tolilguanidina apareció un pico extra en el termograma entre $121\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente a una sustancia (agua ocluida) que se pudo eliminar mediante secado en una estufa a una temperatura de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. Después del secado se guarda la muestra a una temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ todo el tiempo hasta el momento de su análisis.

Finalmente, con base en los resultados de las pruebas iniciales se eligieron los parámetros instrumentales mostrados en la tabla 2 para los compuestos de 1,3-Difenilguanidina y 1,3-Di-orto-tolilguanidina de los cuales se analizaron un total de cinco muestras para cada uno. El método quedó establecido de esta manera por que el tiempo de análisis se acorta, la

velocidad de calentamiento es moderada de tal forma que se aprecia una forma bien definida del pico de fusión y no se llega a una temperatura final en la cual el compuesto se comienza a descomponer.

Tabla 2. Parámetros instrumentales para las determinaciones de pureza, entalpía y temperatura de fusión por DSC.

1,3-Difenilguanidina		1,3-Di-o-tolilguanidina	
Temperatura inicial (°C)	80	Temperatura inicial (°C)	80
Velocidad de calentamiento (°C·min ⁻¹)	5	Velocidad de calentamiento (°C·min ⁻¹)	5
Temperatura final (°C)	170	Temperatura final (°C)	190

5.1.2. Capacidad calorífica.

Se utilizaron el mismo equipo DSC, instrumento de medición de masa (balanza analítica) y materiales que en el apartado anterior. Antes de iniciar los experimentos de los compuestos se llevó a cabo una calibración adicional relacionada con la obtención de una constante denominada factor de calibración para la determinación de capacidad calorífica. En esta calibración se utiliza el ácido benzoico como material estándar de referencia, con una capacidad calorífica conocida en el intervalo de temperaturas de interés. Para este equipo, antes de realizar el experimento de calibración, el valor de la constante de calibración de capacidad calorífica anterior necesita ser ajustada manualmente a un valor de 1.0.

Para el método de calibración se utilizaron una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹, una temperatura inicial de 0 °C y una temperatura final de 108 °C. Es importante mencionar que esta calibración y las posteriores mediciones utilizan señales absolutas de flujo de calor para calcular la capacidad calorífica de la muestra ($C_p = \text{Velocidad de Flujo de Calor} / \text{Velocidad de Calentamiento}$), por lo que el primer segmento del método siempre debe ser un segmento de “Flujo de Calor Cero” a una temperatura a la mitad del intervalo de temperatura para el experimento, con esto se corrige automáticamente cualquier desviación en la señal de flujo de calor desde la última calibración.

Al final del experimento el factor de calibración, también llamado constante de calibración de capacidad calorífica, se calcula dividiendo el valor esperado (literatura) de capacidad calorífica entre el valor medido a una temperatura específica. Posteriormente la constante calculada se ingresa manualmente en el software, donde automáticamente es aplicada para futuros experimentos.

Los parámetros instrumentales para la obtención de capacidad calorífica de los compuestos 1,3-Difenilguanidina y 1,3-Di-orto-tolilguanidina se muestran en la tabla 3.

Se midieron aproximadamente 10 mg de compuesto en celdas de aluminio y se analizaron un total de cuatro muestras.

Tabla 3. Parámetros instrumentales para la determinación de la capacidad calorífica por DSC.

1,3-Difenilguanidina/1,3-Di-orto-tolilguanidina	
Flujo de calor cero a	56 °C
Temperatura inicial	0 °C
Velocidad de calentamiento	10 °C·min ⁻¹
Temperatura final	112 °C

5.2. Termogravimetría (TGA).

Para este estudio se usó un equipo de termogravimetría marca TA Instruments modelo TGA Q500 acoplado a un sistema de cómputo para el registro de los datos obtenidos, el equipo y las partes principales que lo componen se muestran en las figuras 9, 10, 11 y 12.

Figura 9. Analizador termogravimétrico Q500 enlazado a un sistema de cómputo.



Figura 10. Ampliación de la zona del intercambiador de calor, horno (interior), brazo de la microbalanza, crisol de platino y termopar.



Figura 11. Sección interna de la ubicación del controlador de la microbalanza y contrabalanza.

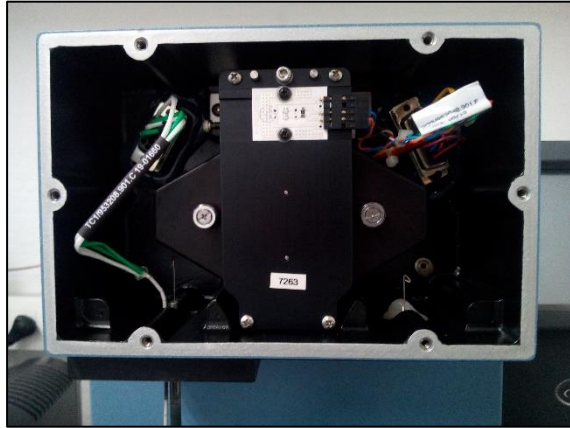
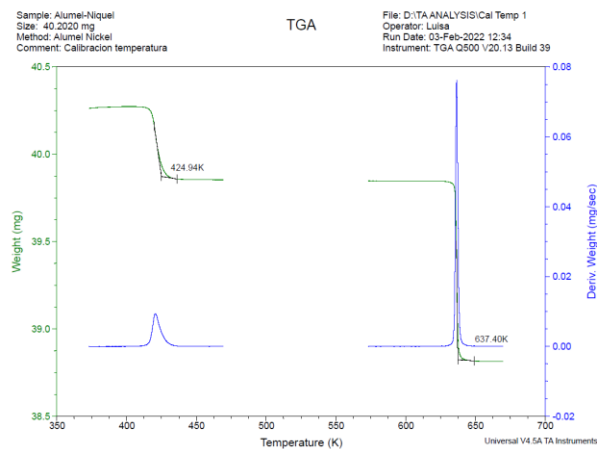


Figura 12. Crisol de platino.



Antes de proceder con los análisis, el equipo requiere de una limpieza y de una calibración. La limpieza se lleva a cabo desmontando el intercambiador de calor del horno de cerámica para retirar con isopropanol cualquier residuo de compuesto ocupado en las mediciones anteriores que pudiera contener en el interior. Después se ensamblan de nuevo las partes desmontadas y se realiza la calibración en masa utilizando unos pesos certificados de referencia de 100 mg y 1000 mg. Concluido este paso se procede a la calibración en temperatura en la cual se mide la pérdida aparente de masa de ciertos materiales a determinadas temperaturas. El procedimiento se lleva a cabo comparando la temperatura de transición (también conocida como temperatura de Curie) observada (experimental) contra la temperatura correcta (teórica) del calibrante utilizado. Para calibrar el equipo se pueden ingresar desde uno hasta cinco puntos de calibración de temperatura (pares de puntos de temperaturas observadas y correctas), en esta determinación se ocuparon dos puntos con el análisis de una lámina de alumel-níquel y el termograma se muestra en la figura 13.

Figura 13. Termograma de la calibración de temperatura empleando alumel-níquel.

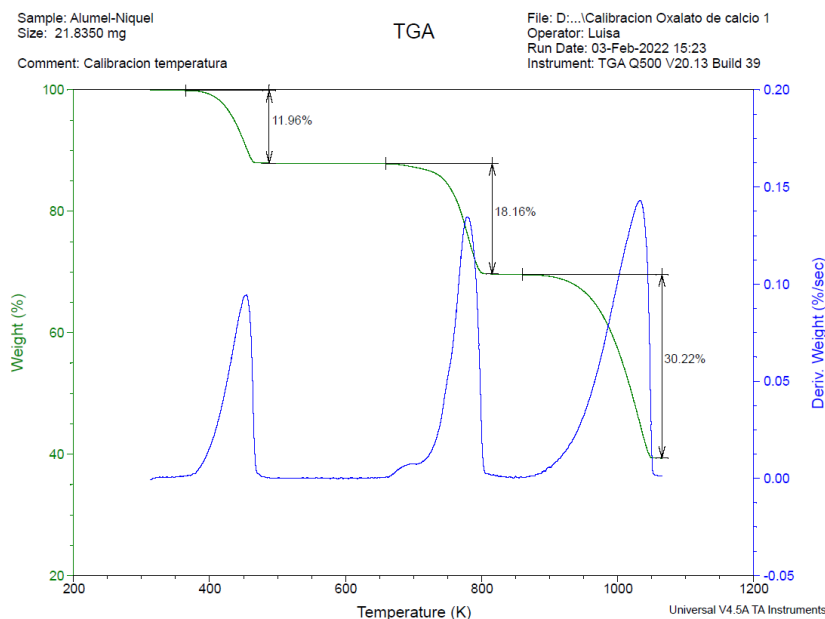


Una vez finalizado este procedimiento, se realiza un experimento de prueba con una cantidad de 15 a 30 mg de oxalato de calcio estándar de referencia para verificar que la calibración sea correcta, comparando los porcentajes de pérdida de masa debidos a la descomposición de este compuesto observados en la prueba con los ya establecidos (reportados en la literatura). En la tabla 4 se muestran la reacción total junto con las sub-reacciones que la integran en cada paso con sus respectivos porcentajes de pérdida de masa teórica [35], los resultados observados de porcentajes de pérdida de masa obtenidos en la medición deben coincidir con los datos teóricos. La figura 14 muestra el termograma del análisis realizado con oxalato de calcio para la verificación de las calibraciones en masa y temperatura en termogravimetría, efectuadas en este estudio.

Tabla 4. Datos teóricos reportados de un análisis con oxalato de calcio en termogravimetría.

Reacción Total	
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$	
Paso	Pérdida de masa estequiométrica teórica (%)
1) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	12.3
2) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$	19.2
3) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	30.1

Figura 14. Termograma obtenido con oxalato de calcio en esta verificación.



Para los análisis se colocaron sobre un crisol de platino libre de cualquier residuo (lo cual se consigue exponiendo el crisol a la flama directa de un mechero de bunsen) y previamente

tarado, entre 10 a 12 mg del compuesto 1,3-Difenilguanidina y entre 11 a 13 mg del compuesto 1,3-Di-orto-tolilguanidina, tratando de distribuir lo más uniformemente posible el material, logrando con esto la disminución de errores en las mediciones de pérdida de masa y que los experimentos sean reproducibles.

Existen dos tipos de procesos por los cuales se pueden correr las muestras y se mencionan a continuación:

- **Método dinámico:** consiste en el registro de datos de pérdida de masa en un intervalo de temperaturas programadas a una velocidad de calentamiento constante.
- **Método isotérmico:** consiste en el registro de datos de pérdida de masa a determinadas temperaturas durante intervalos de tiempo (períodos) en donde la velocidad de calentamiento puede variar de un período a otro dependiendo de la naturaleza de la muestra.

Para estas muestras fue necesario utilizar un régimen isotérmico, ya que con un régimen dinámico no se observaron valores apropiados debido a que los compuestos se empiezan a descomponer muy cerca de su temperatura de fusión. Los parámetros instrumentales que se eligieron son los mostrados en la tabla 5.

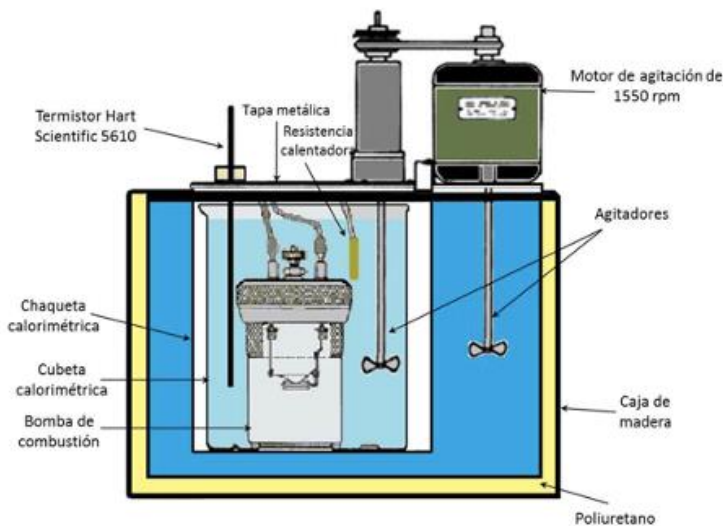
Tabla 5. Parámetros instrumentales para las mediciones realizadas con el equipo TGA.

1,3-Difenilguanidina										
Período		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Velocidad de calentamiento (°C·min ⁻¹)		10	1	1	1	1	1	1	1	1
Isoterma	Temperatura (°C)	120	123	126	129	132	135	138	141	144
	Tiempo (min)	60	60	50	50	50	30	30	30	30
1,3-Di-o-tolilguanidina										
Período		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Velocidad de calentamiento (°C·min ⁻¹)		10	1	1	1	1	1	1	1	1
Isoterma	Temperatura (°C)	128	131	134	137	140	143	146	149	152
	Tiempo (min)	60	60	50	50	50	30	30	30	30

5.3 Calorimetría de combustión.

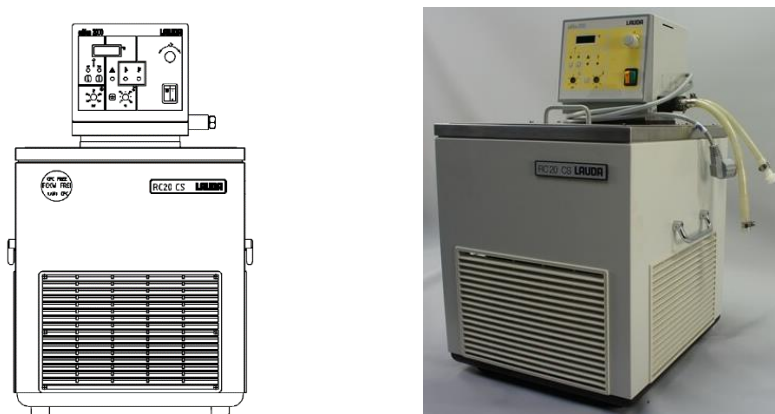
Los experimentos fueron realizados en un calorímetro isoperibólico con bomba estática sumergida en un líquido (agua) sometido a agitación constante. Un esquema del calorímetro usado en este estudio junto con sus componentes se muestra en la figura 15.

Figura 15. Calorímetro isoperibólico con bomba estática y los elementos que lo conforman.



La chaqueta calorimétrica mantiene un flujo constante de agua que es bombeada a partir de un equipo LAUDA serie RC 20 CS marca Brinkmann (figura 16), el cual realiza una doble función de mantener una temperatura constante de 25°C para el baño de agua por medio de un termostato y recircularla constantemente hacia la chaqueta calorimétrica todo el tiempo que dure el experimento.

Figura 16. Termostato con baño de agua y recirculador para la chaqueta calorimétrica.



El procedimiento para operar el calorímetro de combustión se describe a continuación:

- 1) Como primer paso es importante cerciorarse de que todos los instrumentos y materiales a utilizar se encuentren perfectamente secos, de manera que pequeñas trazas de agua no interfieran con el balance estequiométrico o en su defecto interrumpen el avance de la reacción, dando lugar a la aparición de productos indeseables.
- 2) Antes de iniciar con los análisis de los compuestos a estudiar, se calibró el calorímetro obteniendo su equivalente calorimétrico (ϵ_{cal}) a través de seis experimentos con ácido benzoico proveniente del NIST (estándar de referencia 39J), cuya energía de combustión es perfectamente conocida de $26434 \pm 3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [36]. Otro dato para considerar que proporciona el análisis de calibración es el incremento de temperatura corregido (ΔT_c), cuyo valor debe conservarse en experimentos posteriores con los demás compuestos, ajustando el peso de estos para que el valor de ΔT_c sea lo más similar posible al obtenido en la calibración con ácido benzoico.
- 3) Una vez realizada la calibración se prosigue con los análisis en donde las muestras de los compuestos deben secarse a una temperatura de 60°C un día antes de usarse, ya que de lo contrario habrá combustión incompleta. Este comportamiento pudo observarse frecuentemente con el compuesto 1,3-Di-orto-tolilguanidina que es mucho más sensible a absorber humedad que el compuesto 1,3-Difenilguanidina.
- 4) Para cada compuesto se realizaron seis experimentos, pero a pesar de que se tomaron todas las precauciones mencionadas en los puntos 1) y 3), aún quedaron residuos de hollín después de la combustión, por lo que se optó por el uso de polietileno como material auxiliar, el cual ayudó a facilitar la formación de los productos deseados y al avance de la reacción hacia una combustión completa.
- 5) Se pesaron aproximadamente 0.71g de 1,3-Difenilguanidina y 0.70g de 1,3-Di-orto-tolilguanidina. Estas masas se eligieron para mantener un ΔT_c similar al obtenido en la combustión del ácido benzoico. Después se prepararon las pastillas correspondientes de cada compuesto con la ayuda de un empastillador (figura 17) y una prensa Parr Instrument Co. Una vez formada la pastilla se encapsuló y se selló con polietileno (figura 18); se registraron los pesos del alambre de platino, hilo de algodón, crisol de platino y pastilla/polietileno. En esta parte del procedimiento se ocupó una balanza Sartorius ME 215S (precisión $\pm 0.01 \text{ mg}$). El alambre y crisol de platino son sometidos a calentamiento mediante la flama directa de un mechero de bunsen durante 5 minutos con la finalidad de eliminar cualquier impureza presente.

2000 g de agua destilada medidos en una balanza analítica marca Sartorius BP12000-S (precisión ± 0.1 g) procurando que la temperatura del agua esté entre 21.0 y 21.2 °C.

Figura 21. Cubeta de acero cromado.



- 8) La cubeta, junto con la bomba sumergida en su interior, se depositó dentro de la chaqueta calorimétrica. Una vez que la cubeta se ensambló correctamente en su sitio, se conectaron los electrodos en la parte superior de la bomba, los cuales a su vez se conectaron a una unidad de ignición (Parr Instrument Company-Moline), enseguida se colocaron el agitador junto con la tapa del calorímetro. Después por un orificio en la tapa del calorímetro se introdujo un termistor Hart Scientific 5610 que hace contacto directo con el agua de la cubeta, este termistor está enlazado a un multímetro digital marca Agilent 34420A el cual realiza las lecturas de resistencia eléctrica que se traducen a lecturas de temperatura mediante la ecuación 15 [37].

$$\frac{1}{T} = A_0 + A_1R + A_2R^2 - A_3R^3 \quad \text{ecuación 15}$$

Donde T es la temperatura en Kelvin, R la resistencia en Ohm y los valores de los coeficientes son: $A_0 = 1.1470783 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, $A_1 = 2.0286776 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$, $A_2 = 3.922035 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \cdot \Omega^{-2}$ y $A_3 = 7.8191371 \times 10^{-9} \text{ K}^{-1} \cdot \Omega^{-3}$.

Después de lo anterior, se conecta el motor que realiza la agitación tanto del agua de la chaqueta calorimétrica como de la que hay contenida en la cubeta con la bomba en su interior. Una vez que se alcanza una temperatura de aproximadamente 21.8 °C en el agua de la cubeta (la cual es menor a la temperatura inicial de la reacción de combustión) se deja transcurrir un periodo de estabilización de 30 minutos antes de comenzar con las mediciones de temperatura de las tres partes del experimento de combustión.

- 9) Después de transcurrido el periodo de estabilización se empieza el conteo de 60 lecturas de temperatura (cada 10 s) para la parte del periodo inicial, en la lectura 60 se suministra la energía de ignición necesaria (4.184 J) para dar comienzo al periodo principal que corresponde a la reacción de combustión. Se recolectan lecturas de temperatura hasta un total de 180 y se da por terminado el experimento de combustión.
Con los datos obtenidos de temperatura y tiempo se puede determinar el aumento de la temperatura corregido aplicando el método de Regnault-Pfaundler detallado en el anexo 2.
- 10) Se desmontan todas las partes ensambladas en el calorímetro; la bomba se seca externamente con un paño y se despresuriza su interior, después de esto se retiran la taparrosca y el cabezal de la bomba para enjuagar con agua desionizada las paredes, el crisol de platino y todo lo que entró en contacto con el producto líquido de la reacción (para el caso de los compuestos derivados de guanidina estudiados, este producto líquido es el ácido nítrico en solución con el agua formada). El líquido que se recolecta del enjuague se deposita en un matraz volumétrico y se afora hasta 100 cm³ con agua desionizada.

La solución ácida obtenida de la combustión es valorada con hidróxido de sodio 0.074715 N. El punto final de la reacción se obtiene volumétricamente, usando fenolftaleína como indicador o potenciométricamente, usando un potenciómetro marca Oakton pH 700, para después aplicar el método de la primera y segunda derivada [38].

En el caso de la solución ácida obtenida de la combustión del compuesto 1,3-Difenilguanidina se valoró potenciométricamente y para el 1,3-Di-orto-tolilguanidina volumétricamente con fenolftaleína como indicador.

6. Resultados y Discusión

6.1 Pureza, entalpía y temperatura de fusión.

El equipo TA Instruments Q2000 fue calibrado con indio estándar, obteniendo un valor para la constante de celda de 1.066 y en cuanto a la temperatura y entalpía de fusión los valores fueron de 429.75 K y 3243 J·mol⁻¹ respectivamente, los cuales coincidieron en un margen de error de 1.3% con relación a los valores reportados en la literatura [39]. En las tablas 6 y 7 se muestran los resultados de los experimentos realizados con DSC para 1,3-difenilguanidina y 1,3-Di-orto-tolilguanidina.

Tabla 6. Resultados obtenidos por DSC del compuesto 1,3-Difenilguanidina.

Muestra	Masa	Fracción molar (x) ^a	T _{fus} ^b	Δ _{fus} H _m ^b
1,3-Difenilguanidina	mg		K	kJ·mol ⁻¹
1	1.1436	0.9997	422.43	25.49
2	1.1726	0.9996	422.18	25.61
3	1.4514	0.9996	422.19	25.56
4	1.4351	0.9996	422.12	25.55
5	1.6546	0.9996	422.22	24.97
		0.9996 ± 0.0004	422.23 ± 0.13	25.44 ± 0.42

^aIncertidumbre expandida para un factor de cobertura k=2.23 y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución *t* de student.

^bIncertidumbre expandida para un factor de cobertura k=2.45 y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución *t* de student.

Tabla 7. Resultados obtenidos por DSC del compuesto 1,3-Di-o-tolilguanidina.

Muestra	Masa	Fracción molar (x) ^a	T _{fus} ^b	Δ _{fus} H _m ^b
1,3-Di-o-tolilguanidina	mg		K	kJ·mol ⁻¹
1	1.4325	0.9958	451.25	28.64
2	1.5116	0.9950	451.22	29.80
3	1.4372	0.9953	450.96	29.86
4	1.4277	0.9955	451.22	29.96
5	1.4144	0.9957	450.94	29.60
		0.9955 ± 0.0005	451.12 ± 0.17	29.57 ± 0.66

^aIncertidumbre expandida para un factor de cobertura k=2.23 y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución *t* de student.

^bIncertidumbre expandida para un factor de cobertura k=2.45 y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución *t* de student.

Las figuras 22 y 23 muestran los termogramas correspondientes a los análisis de cada uno de los compuestos para un experimento y la figura 24 es una comparación de ambos termogramas.

Figura 22. Termograma y resultados obtenidos con 1,3-Difenilguanidina.

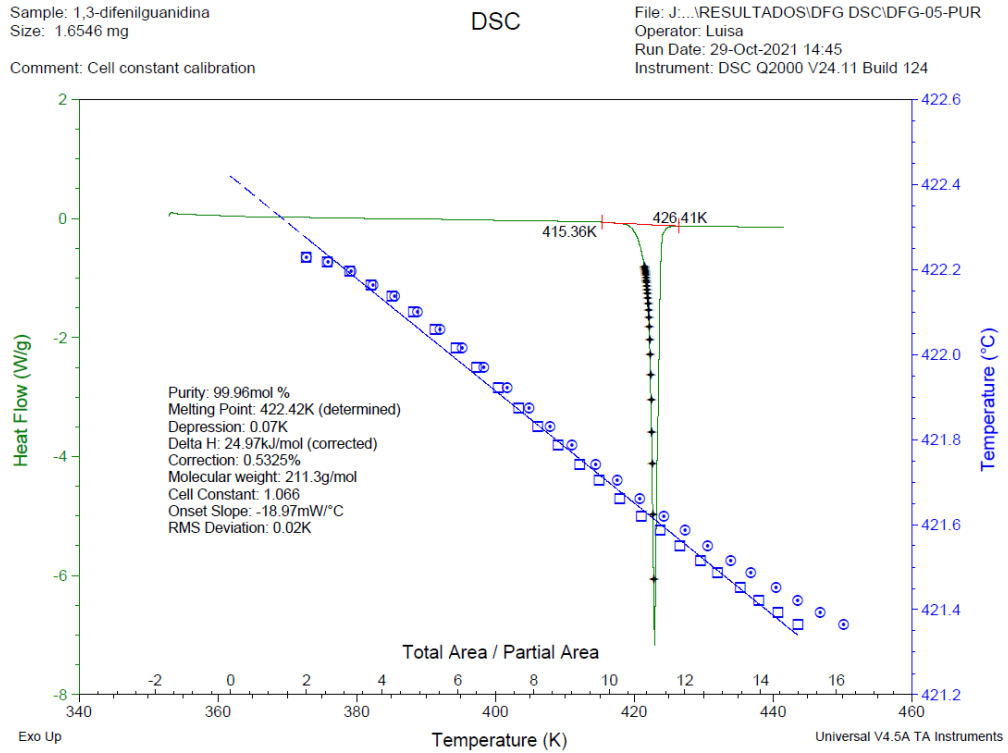


Figura 23. Termograma y resultados obtenidos con 1,3-Di-o-tolilguanidina.

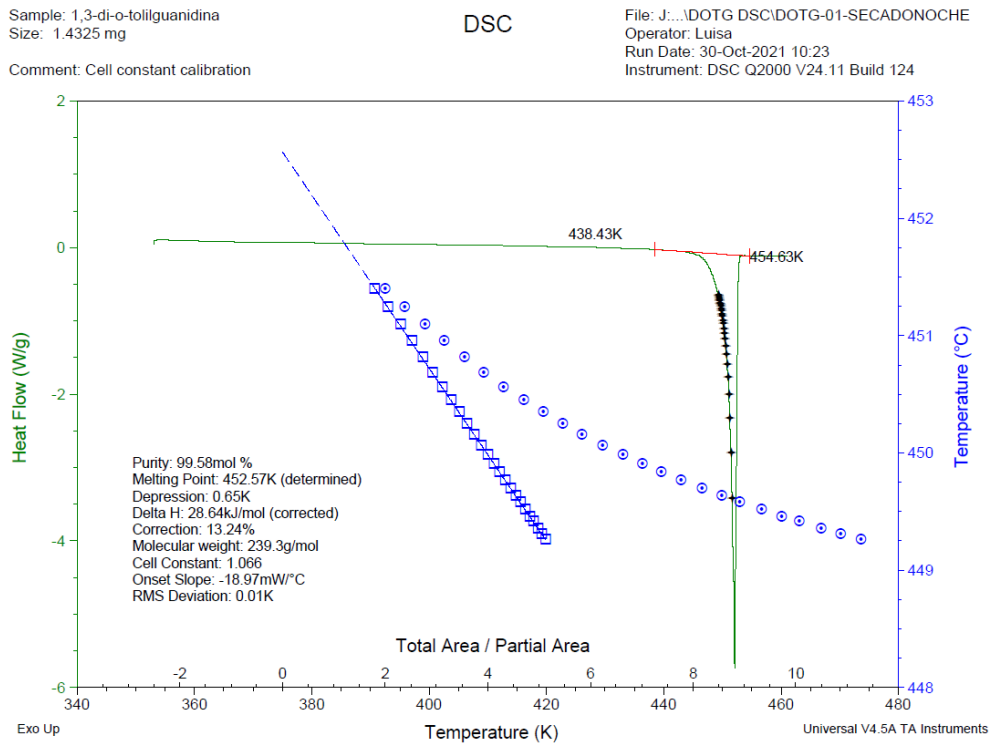
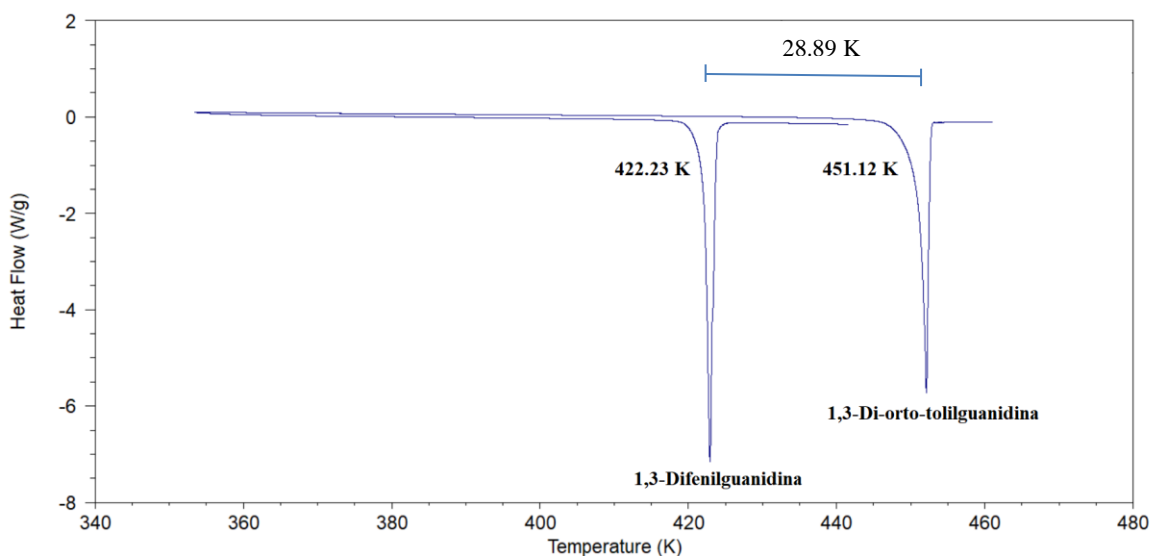
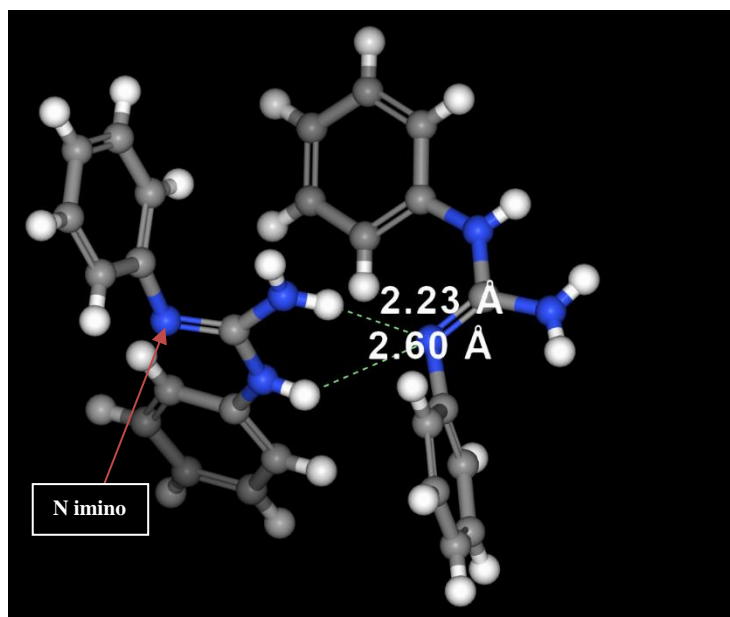


Figura 24. Comparación entre las temperaturas de fusión de los compuestos derivados de guanidina.



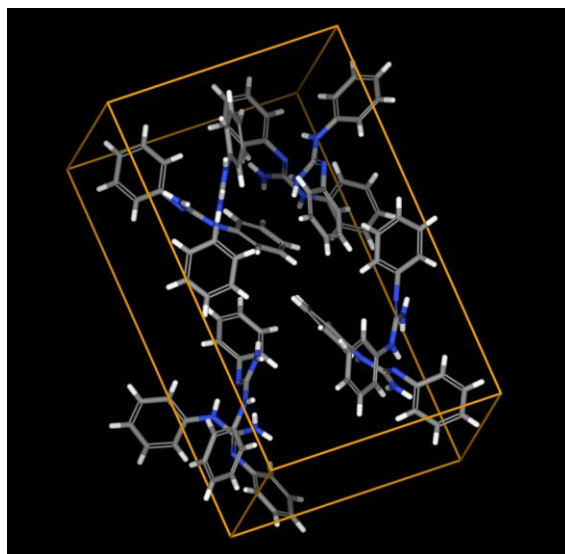
Como se puede observar la diferencia entre las temperaturas de fusión es de 28.89 K, esto puede deberse al aumento de las interacciones entre las moléculas del compuesto 1,3-Di-orto-tolilguanidina por la influencia de los dos grupos metilo adicionales a la estructura de la molécula. Esquemas de las formas cristalinas de los compuestos derivados de guanidina se muestran en las figuras 25, 26 y 27 para 1,3-Difenilguanidina [40]; 28 para 1,3-Di-orto-tolilguanidina [41].

Figura 25. Principales interacciones observadas entre dos moléculas de 1,3-Difenilguanidina en la fase sólida.



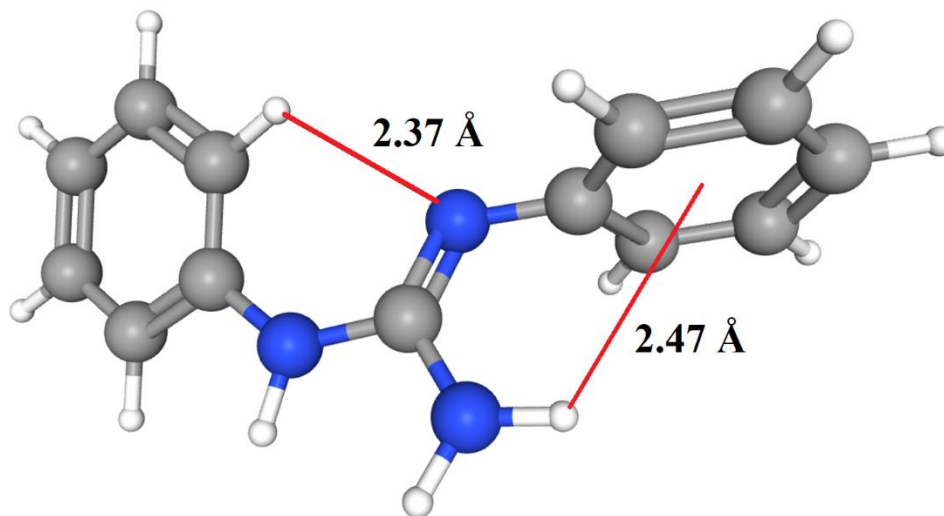
Las esferas de color gris representan el átomo de carbono, las azules el nitrógeno y las blancas el hidrógeno, las distancias cortas señaladas en la figura anterior indican la presencia de interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno entre los fragmentos $\text{NH}\cdots\text{N}$ y $\text{NH}_2\cdots\text{N}$. En donde el átomo N imino de una molécula acepta dos protones de otra molécula, uno donado por el grupo NH_2 y otro por el grupo NH .

Figura 26. Forma cristalina empacada de las moléculas de 1,3-Difenilguanidina.



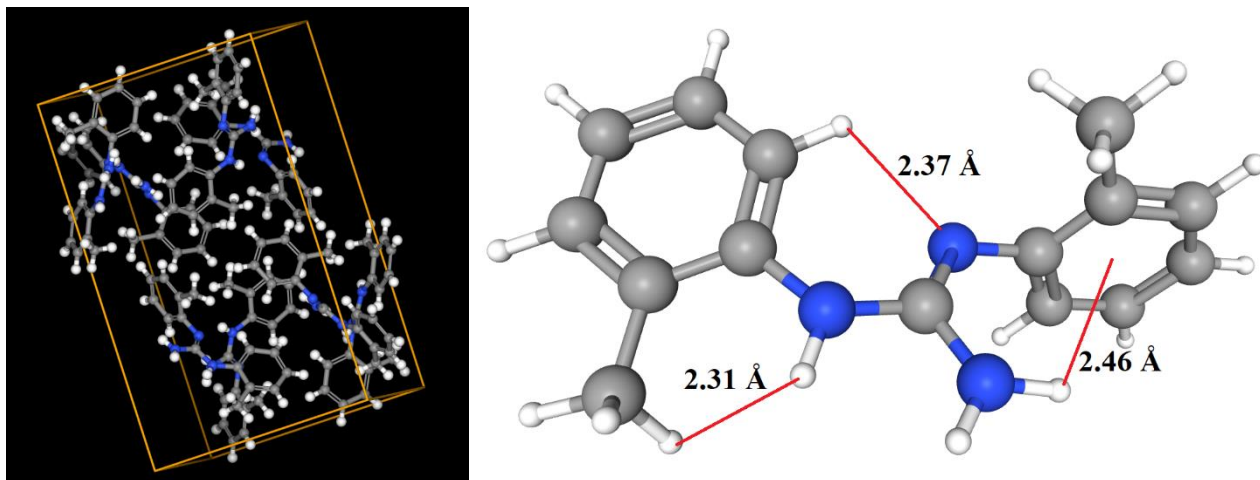
El empaquetamiento formado en el estado sólido que se muestra en la figura 25 corresponde a una fase ortorrómbica, en la celda unitaria cada dos moléculas de 1,3-Difenilguanidina se encuentran ligadas por cadenas de puentes de hidrógeno.

Figura 27. Estructura molecular de 1,3-Difenilguanidina y algunas de sus interacciones intramoleculares.



En la figura 26 se muestra la estructura molecular de 1,3-Difenilguanidina, las longitudes y ángulos de enlace dentro de la fracción de la molécula correspondiente al grupo guanidino son cercanas a aquellas esperadas por un átomo central C sp^2 en un enlace C=N y dos enlaces C-N. El anillo *anti* enlaza a la fracción guanidina como C_{aril}-NH-C y el anillo *syn* enlazado como C_{aril}-N=C [40]. Debido a la corta distancia es posible que exista una interacción entre el hidrógeno de NH₂ y la nube electrónica del grupo fenil en la posición *syn*.

Figura 28. Forma empacada (izquierda) y estructura molecular (derecha) de 1,3-Di-orto-tolilguanidina.



La estructura cristalina del 1,3-Di-orto-tolilguanidina pertenece a un sistema ortogonal y contiene ocho moléculas en cada unidad asimétrica. En la forma empacada se pueden apreciar dos tipos de interacciones débiles entre las moléculas de 1,3-Di-orto-tolilguanidina; una se debe a la cadena formada por N-H...N (2.119 Å, 164.93°) donde se tiene un nitrógeno aceptor de hidrógeno (N) y el grupo N-H es un donador de hidrógeno; la otra interacción está formada por C-H...C (2.883 Å, 155.68°) [41]. Para la molécula sencilla hay dos interacciones de tipo intramolecular adicionales a las observadas en la molécula 1,3-Difenilguanidina.Å

6.2 Capacidad Calorífica.

Para la determinación de las capacidades caloríficas específicas por DSC se calibró el equipo en flujo de calor con ácido benzoico estándar para la obtención de una constante $K_{\phi}(T)$ de calibración, que se fijó para ser utilizada en los experimentos posteriores.

La constante $K_{\phi}(T)$ es igual a la razón entre un valor teórico reportado por la literatura y el valor experimental que proporciona el equipo a una temperatura de interés. En la tabla 8 se muestra una comparación entre el resultado obtenido experimentalmente por DSC y algunos

valores encontrados en la literatura, los valores más próximos o con un mínimo grado de error fueron los seleccionados para el cálculo de $K_{\phi}(T)$ cuyo valor depende de la temperatura.

Tabla 8. Valores de capacidades caloríficas molares del ácido benzoico medidos por DSC y comparados con los reportados en la literatura.

T (K)	C_p (Experimental) $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	C_p (Literatura) (%Error) ^a $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$		
		[39]	[42]	[43]
280	135.27	138.47 (2.31)	138.49 (2.32)	
298.15	145.15	146.83 (1.14)	146.78 (1.11)	145.33 (0.12)
300	146.35	147.68 (0.90)	147.61 (0.85)	
320	158.26	156.92 (0.85)	156.31 (1.25)	
350	174.52	170.76 (2.20)		

^aEl %Error se calcula mediante la ecuación $|Valor\ Experimental - Valor\ Literatura| / (Valor\ Literatura) \times 100$.

Como se puede observar el valor con menor porcentaje de error es el correspondiente al de la referencia [43], por lo tanto, este dato se tomó como el valor teórico en el cálculo de la constante de calibración para capacidad calorífica. El valor obtenido de la constante de calibración fue de 1.0012 y se ingresó en el software para ser utilizado en la determinación de las capacidades caloríficas específicas aplicando la ecuación 7 del método de los dos pasos junto con los datos de las mediciones posteriores. La tabla 9 muestra los resultados de las capacidades caloríficas molares ($C_{p,m}$) obtenidas para los compuestos derivados de guanidina y la figura 29 es un gráfico en donde se observa la dependencia de $C_{p,m}$ con la temperatura (T).

Tabla 9. Datos experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante de los compuestos 1,3-Difenilguanidina y 1,3-Di-orto-tolilguanidina.

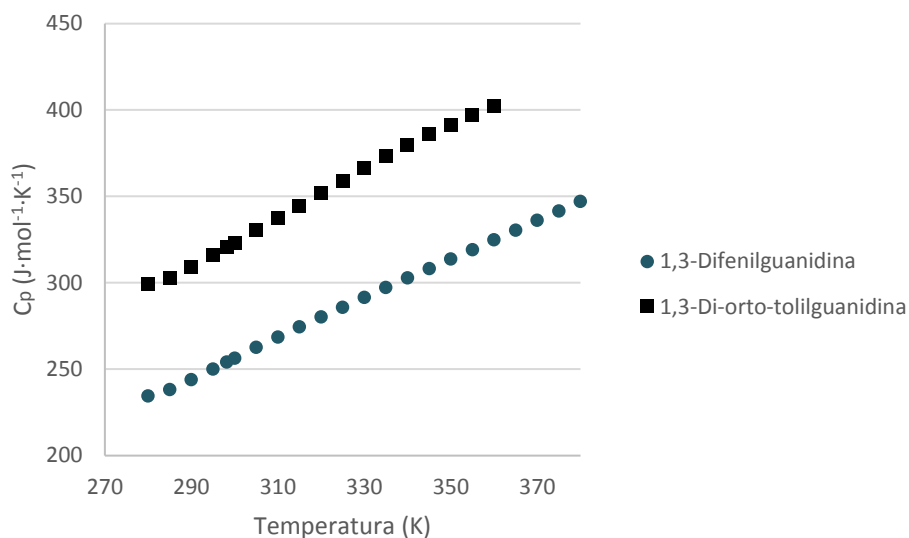
1,3-Difenilguanidina				1,3-Di-orto-tolilguanidina			
T (K)	$C_p(s)^a$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	T (K)	$C_p(s)^a$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	T (K)	$C_p(s)^a$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	T (K)	$C_p(s)^a$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
280	234.5	335	297.2	280	299.2	335	373.4
285	238.2	340	302.9	285	302.9	340	379.7
290	243.9	345	308.2	290	309.1	345	385.8
295	250.1	350	313.8	295	316.1	350	391.2
298.15	254.1	355	319.2	298.15	320.8	355	396.9
300	256.4	360	324.9	300	323.3	360	402.5
305	262.7	365	330.5	305	330.4		
310	268.6	370	336.2	310	337.6		
315	274.4	375	341.6	315	344.7		
320	280.3	380	347.2	320	352.0		
325	285.8			325	359.2		
330	291.6			330	366.4		

$$C_p(s)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 2.4541 \cdot 10^{-6}(T \cdot K^{-1})^3 - 3.1170 \cdot 10^{-3}(T \cdot K^{-1})^2 + 2.3956(T \cdot K^{-1}) - 247.848, r^2 = 0.9999$$

$$C_p(s)/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = -9.3311 \cdot 10^{-5}(T \cdot K^{-1})^3 + 8.8118 \cdot 10^{-2}(T \cdot K^{-1})^2 - 26.2797(T \cdot K^{-1}) + 279.580, r^2 = 0.9999$$

^aIncertidumbre expandida para un factor de cobertura $k=2.36$ y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución t de student.

Figura 29. Dependencia de la capacidad calorífica molar con la temperatura de los compuestos 1,3-Difenilguanidina y 1,3-Di-orto-tolilguanidina.



6.3 Entalpía de Sublimación.

Para la técnica de TGA se decidió usar el régimen isotérmico porque de esta forma fue posible apreciar mejor las pérdidas de masa originadas por la sublimación de los compuestos derivados de guanidina. El método dinámico no se usó porque al aproximarse al punto de fusión había una dispersión significativa entre los datos medidos debido a que los compuestos comienzan a descomponerse justo después de su fusión, en el caso del 1,3-Difenilguanidina, la temperatura de descomposición es de 435 K de acuerdo con lo reportado por Q. Hu [44]. Las figuras 30 y 31 muestran una comparación entre el termograma de fusión y el obtenido por TGA por el método dinámico en donde se aprecia gráficamente la cercanía entre las temperaturas de fusión y de descomposición de los compuestos estudiados.

Figura 30. Comparación entre los termogramas de fusión y termogravimétrico de 1,3-Difenilguanidina.

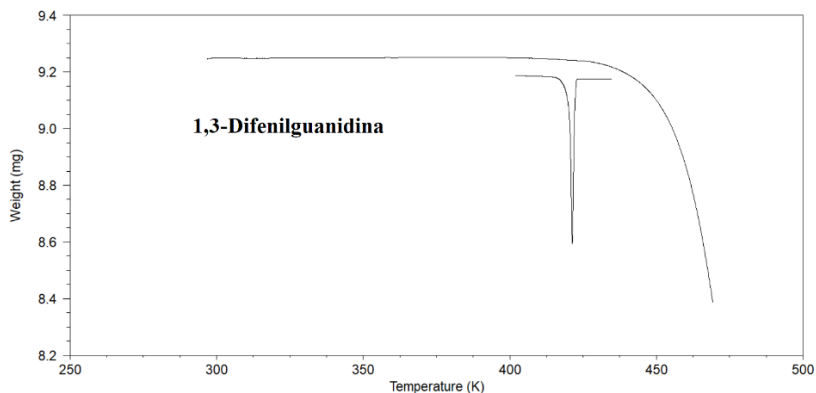
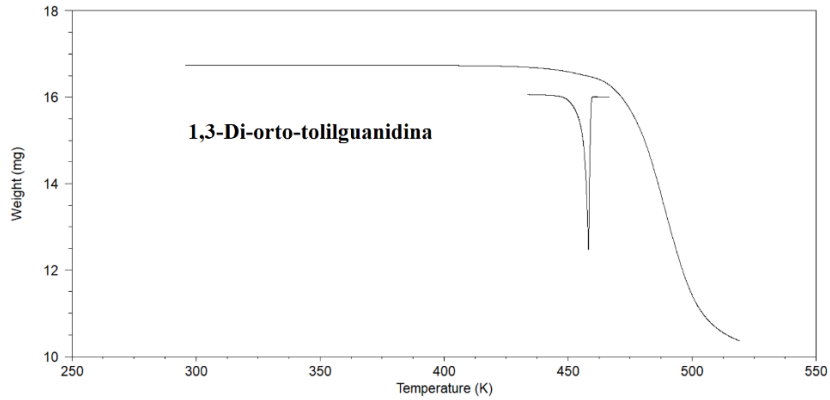
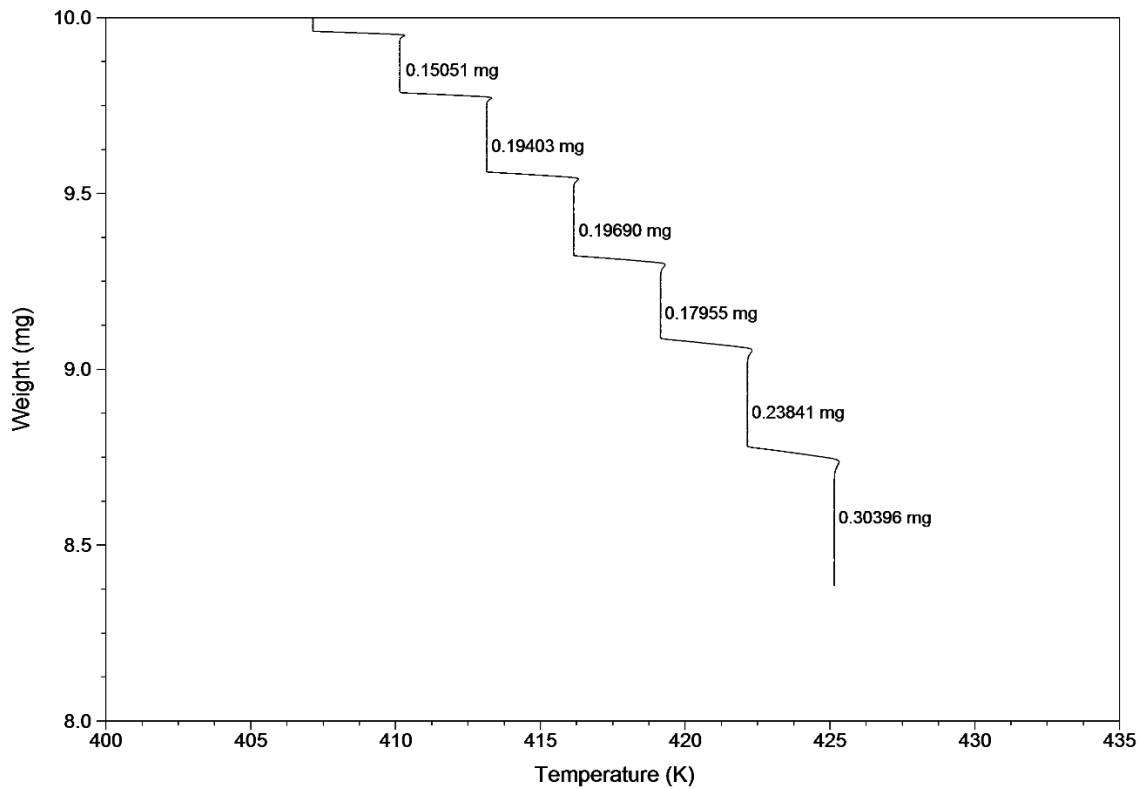


Figura 31. Comparación entre los termogramas de fusión y termogravimétrico de 1,3-Di-orto-tolilguanidina.



La figura 32 muestra el termograma de masa contra temperatura para un experimento del 1,3-Di-orto-tolilguanidina, donde se indica la masa perdida por cada periodo isotérmico. Como se puede observar, la variación entre los primeros cuatro periodos no es muy grande, solo hasta los dos últimos períodos la cantidad de masa perdida es mayor debido a que la temperatura es más alta.

Figura 32. Termograma masa vs temperatura de 1,3-Di-orto-tolilguanidina.



Las tablas 10 y 11 muestran los resultados obtenidos por TGA para cuatro series de experimentos de cada compuesto.

Tabla 10. Resultados de TGA de 1,3-Difenilguanidina.

T [K]	$(dm/dt) \cdot 10^9$ [kg·s ⁻¹]	$(1/T) \cdot 10^3$ [K ⁻¹]	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1			
399.15	0.0192	2.505	-18.687
402.15	0.0257	2.487	-18.388
405.15	0.0342	2.468	-18.095
408.15	0.0455	2.450	-17.802
411.15	0.0601	2.432	-17.516
414.15	0.0805	2.415	-17.217
Serie 2			
399.15	0.0188	2.505	-18.708
402.15	0.0248	2.487	-18.423
405.15	0.0331	2.468	-18.127
408.15	0.0444	2.450	-17.826
411.15	0.0588	2.432	-17.538
414.15	0.0786	2.415	-17.240
Serie 3			
399.15	0.0186	2.505	-18.719
402.15	0.0245	2.487	-18.436
405.15	0.0326	2.468	-18.142
408.15	0.0430	2.450	-17.858
411.15	0.0571	2.432	-17.567
414.15	0.0768	2.415	-17.264
Serie 4			
399.15	0.0197	2.505	-18.661
402.15	0.0262	2.487	-18.368
405.15	0.0350	2.468	-18.071
408.15	0.0461	2.450	-17.789
411.15	0.0611	2.432	-17.500
414.15	0.0824	2.415	-17.193
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 21.7730 - 16.1510/T$; $r^2 = 0.9999$; $\sigma_a = 0.2$; $\sigma_b = 0.081$; $\Delta_{\text{sub}}H_m(406.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 134.3 \pm 0.7$			
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 21.8811 - 16.2058/T$; $r^2 = 0.9998$; $\sigma_a = 0.3$; $\sigma_b = 0.123$; $\Delta_{\text{sub}}H_m(406.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 134.7 \pm 1.0$			
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T) = 21.3523 - 15.9991/T$; $r^2 = 0.9996$; $\sigma_a = 0.4$; $\sigma_b = 0.161$; $\Delta_{\text{sub}}H_m(406.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 133.0 \pm 1.3$			
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T) = 21.6737 - 16.1024/T$; $r^2 = 0.9997$; $\sigma_a = 0.3$; $\sigma_b = 0.135$; $\Delta_{\text{sub}}H_m(406.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 133.9 \pm 1.1$			
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{\text{sub}}H_m(1,3 - \text{Difenilguanidina}, 406.65 \text{ K}) \rangle/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 134.2 \pm 3.9^a$			

^aIncertidumbre expandida para un factor de cobertura $k=2.57$ y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución t de student.

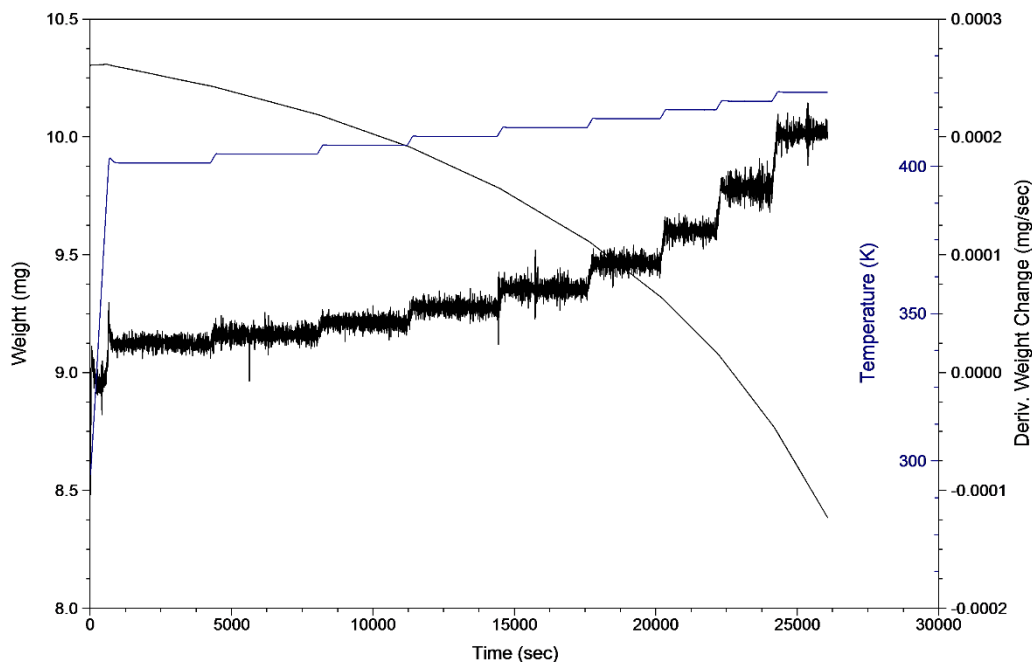
Tabla 11. Resultados de TGA de 1,3-Di-orto-tolilguanidina.

T [K]	$(dm/dt) \cdot 10^9$ [kg·s ⁻¹]	$(1/T) \cdot 10^3$ [K ⁻¹]	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1			
410.15	0.0552	2.438	-17.604
413.15	0.0714	2.420	-17.339
416.15	0.0930	2.403	-17.067
419.15	0.1204	2.386	-16.802
422.15	0.1570	2.369	-16.529
425.15	0.2035	2.352	-16.263
Serie 2			
410.15	0.0554	2.438	-17.600
413.15	0.0726	2.420	-17.322
416.15	0.0948	2.403	-17.048
419.15	0.1223	2.386	-16.786
422.15	0.1583	2.369	-16.521
425.15	0.2063	2.352	-16.249
Serie 3			
410.15	0.0517	2.438	-17.669
413.15	0.0678	2.420	-17.391
416.15	0.0883	2.403	-17.119
419.15	0.1143	2.386	-16.854
422.15	0.1486	2.369	-16.584
425.15	0.1934	2.352	-16.314
Serie 4			
410.15	0.0486	2.438	-17.731
413.15	0.0633	2.420	-17.459
416.15	0.0824	2.403	-17.188
419.15	0.1073	2.386	-16.917
422.15	0.1390	2.369	-16.651
425.15	0.1804	2.352	-16.383
Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) = 20.4349 - 15.6048/T$; $r^2=0.9998$; $\sigma_a=0.2$; $\sigma_b=0.096$; $\Delta_{\text{sub}}H_m(417.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 129.7 \pm 0.8$			
Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) = 20.5362 - 15.6417/T$; $r^2=0.9999$; $\sigma_a=0.2$; $\sigma_b=0.064$; $\Delta_{\text{sub}}H_m(417.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 130.0 \pm 0.5$			
Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T) = 20.6337 - 15.7106/T$; $r^2=0.9999$; $\sigma_a=0.1$; $\sigma_b=0.061$; $\Delta_{\text{sub}}H_m(417.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 130.6 \pm 0.5$			
Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T) = 20.4590 - 15.6654/T$; $r^2=0.9999$; $\sigma_a=0.1$; $\sigma_b=0.054$; $\Delta_{\text{sub}}H_m(417.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 130.2 \pm 0.4$			
Promedio ponderado: $\Delta_{\text{sub}}H_m(1,3\text{-Di-orto-tolilguanidina}, 417.65 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 130.2 \pm 2.2$			

^aIncertidumbre expandida para un factor de cobertura $k=2.57$ y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución t de student.

La figura 33 concentra las señales de masa, temperatura y velocidad de pérdida de masa con respecto al tiempo que pueden observarse en un termograma característico por TGA, lo cual fue útil para poder detectar alguna anomalía en la realización de los experimentos.

Figura 33. Termograma característico obtenido por TGA de 1,3-Di-orto-tolilguanidina.



Los resultados de entalpía de sublimación obtenidos a la temperatura media se corrigen a la temperatura de 298.15 K con la ecuación 16 (ecuación de Kirchhoff), porque es la temperatura a la cual se obtendrá la entalpía de formación molar en fase gaseosa. Para el cálculo se utiliza el valor de $\Delta_S^g C_{p,m}$ proporcionado por J. S. Chickos [45], de $32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H_m(T) - \int_T^{298.15 \text{ K}} \Delta_S^g C_{p,m} dT \quad \text{ecuación 16}$$

Las entalpías de sublimación corregidas a la temperatura de referencia de 298.15 K se muestran en la tabla 12:

Tabla 12. Entalpías de sublimación corregidas de los compuestos derivados de guanidina.

$\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
1,3-Difenilguanidina	1,3-Di-orto-tolilguanidina
137.7 ± 3.9	134.0 ± 2.2

6.4 Energía de combustión y entalpía de formación en la fase gaseosa.

Antes de iniciar con los experimentos de combustión de los compuestos en estudio se determinó el equivalente calorimétrico de la bomba usando ácido benzoico grado estándar, los resultados se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Experimentos de calibración con ácido benzoico a $T=298.15$ K y $p=1$ bar.

Experimento	1	2	3	4	5	6
$m(\text{compuesto})/\text{g}$	0.99735	0.99509	0.99916	0.99910	0.99637	0.99921
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00241	0.00236	0.00239	0.00228	0.00245	0.00235
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.47473	11.47482	11.47923	11.47569	11.47885	11.48144
T_i/K	295.8069	295.4673	295.5526	295.5091	296.0792	295.5114
T_f/K	298.4314	298.0871	298.2051	298.1630	298.7171	298.1664
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0157	0.0182	0.0392	0.0416	0.0323	0.0424
$\Delta T_c/\text{K}$	2.6089	2.6016	2.6133	2.6123	2.6056	2.6126
$\epsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
$\epsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0183	0.0182	0.0183	0.0183	0.0182	0.0183
$\Delta_{\text{ign}}U/\text{kJ}$	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	26.4048	26.3442	26.4523	26.4488	26.3795	26.4529
$-m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0408	0.0400	0.0405	0.0386	0.0415	0.0398
$-m\Delta_c u^\circ(\text{compuesto})/\text{kJ}$	26.3639	26.3042	26.4118	26.4102	26.3380	26.4131
$\epsilon(\text{calor})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	10.1058	10.1107	10.1067	10.1092	10.1084	10.1096
$\langle \epsilon(\text{calor})(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1} \rangle = 10.1084 \pm 0.0008$						

Los datos mostrados en la tabla para cada experimento son: la masa del ácido benzoico $m(\text{compuesto})$, la masa de algodón $m(\text{algodón})$, la masa total de platino $m(\text{platino})$, la temperatura inicial T_i y final T_f del periodo principal, la corrección al incremento de temperatura ΔT_{corr} , el incremento de la temperatura corregido ΔT_c , los equivalentes del contenido energético del estado inicial $\epsilon^i(\text{cont})$ y final $\epsilon^f(\text{cont})$, la energía suministrada para la ignición $\Delta_{\text{ign}}U$, la energía del proceso isotérmico de la bomba $\Delta_{\text{IBP}}U$ el cual se calcula como: $\Delta_{\text{IBP}}U = m\Delta_c u^\circ(\text{compuesto}) + m\Delta_c u^\circ(\text{algodón})$ y el equivalente calorimétrico $\epsilon(\text{calor})$ el cual fue calculado como: $\epsilon(\text{calor})(-\Delta T_c) = \Delta_{\text{IBP}}U - \epsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) - \epsilon^f(\text{cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta_{\text{ign}}U$, con $T_h = 298.15$ K.

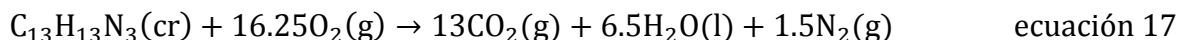
La incertidumbre asociada al valor promedio corresponde a la incertidumbre estándar.

En las tablas 14 y 15 se muestran los resultados de las energías de combustión de los compuestos 1,3-Difenilguanidina y 1,3-Di-orto-tolilguanidina corregidas al estado estándar. Con las masas medidas se realizó una corrección debido al efecto de empuje del aire y la precisión de la balanza analítica [46, 47].

Algunos de los valores como $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, densidades (ρ), $\Delta_c u^\circ$ y C_p de los materiales auxiliares (algodón y polietileno) que se usaron en los cálculos y correcciones al estado estándar de la energía de combustión se consultaron de la literatura [48, 49, 50, 51].

Las reacciones de combustión ideales de los compuestos derivados de guanidina están representadas por las ecuaciones 17 y 18:

1,3-Difenilguanidina



1,3-Di-orto-tolilguanidina

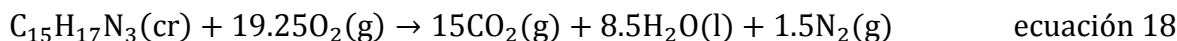


Tabla 14. Experimentos de combustión de 1,3-Difenilguanidina a $T=298.15$ K y $p=1$ bar.

Experimento	1	2	3	4	5	6
$m(\text{compuesto})/\text{g}$	0.71543	0.71790	0.71699	0.71787	0.71600	0.71724
$m(\text{polietileno})/\text{g}$	0.05469	0.05953	0.04632	0.04791	0.03437	0.03567
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00217	0.00235	0.00226	0.00257	0.00248	0.00235
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.47543	11.47527	11.47496	11.47920	11.47839	11.47792
T_i/K	295.6088	295.4350	295.4497	295.4555	295.5499	295.5878
T_f/K	298.2692	298.1315	298.0833	298.1018	298.1203	298.1781
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0256	0.0285	0.0289	0.0318	0.0236	0.0332
$\Delta T_c/\text{K}$	2.6348	2.6680	2.6048	2.6145	2.5469	2.5572
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0168	0.0168
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0183	0.0184	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183
$\Delta_{\text{ign}}U/\text{kJ}$	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0566	0.0610	0.0661	0.0649	0.0695	0.0670
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0140	0.0141	0.0139	0.0139	0.0137	0.0137
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	26.6801	27.0100	26.3690	26.4683	25.7826	25.8869
$-m\Delta_{\text{cu}}^{\circ}(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0368	0.0398	0.0383	0.0436	0.0420	0.0398
$-m\Delta_{\text{cu}}^{\circ}(\text{polietileno})/\text{kJ}$	2.5384	2.7630	2.1499	2.2237	1.5953	1.6556
$-\Delta_{\text{cu}}^{\circ}(\text{compuesto})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	33.5707	33.5910	33.5900	33.5786	33.5828	33.5922
$\langle -\Delta_{\text{cu}}^{\circ}(298.15\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = \mathbf{33.5842 \pm 0.0035}$						

Los datos mostrados en la tabla para cada experimento son: la masa del 1,3-Difenilguanidina $m(\text{compuesto})$, la masa de algodón $m(\text{algodón})$, la masa total de platino $m(\text{platino})$, la temperatura inicial T_i y final T_f del periodo principal, la corrección al incremento de temperatura ΔT_{corr} , el incremento de la temperatura corregido ΔT_c , los equivalentes del contenido energético en la bomba del estado inicial $\varepsilon^i(\text{cont})$ y final $\varepsilon^f(\text{cont})$, la energía suministrada para la ignición $\Delta_{\text{ign}}U$, la energía del proceso isotérmico de la bomba $\Delta_{\text{IBP}}U$ el cual se calcula como: $\Delta_{\text{IBP}}U = \varepsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \varepsilon^i(\text{cont})(T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{cont})(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta_{\text{ign}}U$, $\Delta U(\text{HNO}_3)$ es la energía de descomposición del ácido nítrico, $\Delta_{\Sigma}U$ es la corrección al estado estándar y $\Delta_{\text{cu}}^{\circ}$ es la energía específica de combustión la cual se calcula como: $m\Delta_{\text{cu}}^{\circ}(298.15\text{ K}) = \Delta_{\text{IBP}}U + \Delta_{\Sigma}U - m\Delta_{\text{cu}}^{\circ}(\text{algodón}) - m\Delta_{\text{cu}}^{\circ}(\text{polietileno}) + \Delta U(\text{HNO}_3)$

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

Tabla 15. Experimentos de combustión de 1,3-Di-orto-tolilguanidina a $T= 298.15$ K y $p=1$ bar.

Experimento	1	2	3	4	5	6
$m(\text{compuesto})/\text{g}$	0.70264	0.69846	0.69750	0.69975	0.69865	0.69786
$m(\text{polietileno})/\text{g}$	0.04507	0.04527	0.03868	0.03844	0.03711	0.03932
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00251	0.00244	0.00220	0.00250	0.00233	0.00236
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.47490	11.47486	11.47503	11.47484	11.47470	11.47462
T_i/K	295.4502	295.5403	295.4764	295.4288	295.3929	295.3478
T_f/K	298.1282	298.2047	298.1077	298.0642	298.0111	297.9645
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	0.0294	0.0286	0.0304	0.0262	0.0187	0.0098
$\Delta T_c/\text{K}$	2.6487	2.6358	2.6009	2.6092	2.5995	2.6069
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169	0.0169
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0185	0.0185	0.0184	0.0184	0.0184	0.0184
$\Delta_{\text{ign}}U/\text{kJ}$	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184	0.004184
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0592	0.0606	0.0563	0.0563	0.0606	0.0606
$\Delta_{\Sigma}U/\text{kJ}$	0.0131	0.0130	0.0129	0.0130	0.0129	0.0129
$-\Delta_{\text{IBP}}U/\text{kJ}$	26.8136	26.6841	26.3306	26.4146	26.3163	26.3912
$-m\Delta_{\text{cu}}^{\circ}(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0425	0.0414	0.0373	0.0424	0.0395	0.0400
$-m\Delta_{\text{cu}}^{\circ}(\text{polietileno})/\text{kJ}$	2.0919	2.1012	1.7953	1.7841	1.7224	1.8250
$-\Delta_{\text{cu}}^{\circ}(\text{compuesto})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	34.9952	35.0057	34.9978	35.0139	35.0147	35.0140
$\langle -\Delta_{\text{cu}}^{\circ}(298.15\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = \mathbf{35.0069 \pm 0.0036}$						

El significado de los símbolos es el mismo que el mostrado en la parte inferior de la tabla 13, a excepción de $m(\text{compuesto})$ que en este caso es la masa de 1,3-Di-orto-tolilguanidina.

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

Una vez que se tienen los valores para las energías de combustión específicas en el estado estándar y a la temperatura de referencia de 298.15 K se multiplican por la masa molar de su respectivo compuesto para obtener las energías de combustión molares.

El uso de $H = U + PV$ permite el cálculo de la entalpía a partir de la energía de combustión. En un proceso a presión constante de 1 bar se tiene $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + P\Delta V^\circ$, suponiendo un comportamiento ideal se obtiene la relación termodinámica para entalpía de combustión:

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n_g RT \quad \text{ecuación 19}$$

Donde $\Delta n_g = \sum_{i=1}^n v_i - \sum_{j=1}^n v_j$, con v_i y v_j iguales a los coeficientes estequiométricos de los productos y los reactivos en el estado gaseoso, respectivamente [52].

Posteriormente se aplica la ley de Hess para obtener la entalpía de formación en la fase condensada de cada compuesto utilizando los valores de las entalpías de formación referidos a 298.15 K de los productos H_2O ($-285.83 \pm 0.042 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y CO_2 ($-393.51 \pm 0.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [53].

Finalmente, la entalpía de formación en fase gaseosa se calcula sumando la entalpía de formación en la fase condensada $\Delta_f H^\circ(\text{cr})$ y la entalpía de sublimación $\Delta_{\text{sub}} H$.

La tabla 16 muestra los valores de energía y entalpía cuya derivación se describió anteriormente.

Tabla 16. Resultados obtenidos de energías y entalpías de los compuestos derivados de guanidina a $T=298.15 \text{ K}$ y $p=1 \text{ bar}$.

Compuesto	$\Delta_c u^\circ(\text{s})^a$ ($\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\Delta_c U_m^\circ(\text{s})^b$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta_c H_m^\circ(\text{s})^b$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta_f H_m^\circ(\text{s})^c$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ^d$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})^e$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
1,3-Difenilguanidina	-33.5842 ± 0.0035	-7095.08 ± 1.27	-7099.42 ± 1.27	125.89 ± 2.13	137.7 ± 3.9	263.59 ± 4.44
1,3-Di-orto-tolilguanidina	-35.0069 ± 0.0036	-8377.69 ± 1.50	-8384.51 ± 1.50	52.31 ± 2.48	134.0 ± 2.2	186.3 ± 3.32

^aIncertidumbre estándar.

^bLa incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 0.9545 y un factor de cobertura $k = 2$.

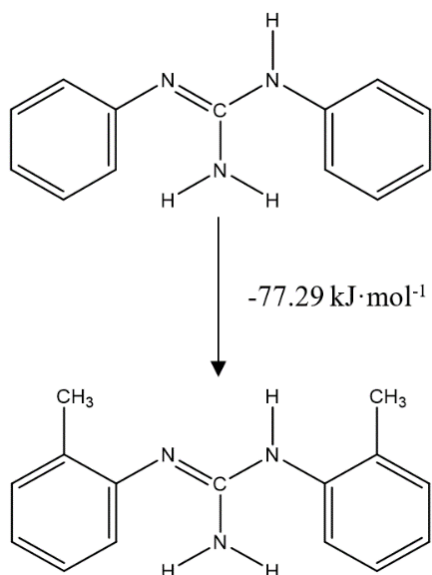
^cIncertidumbre combinada.

^dIncertidumbre expandida para un factor de cobertura $k=2.57$ y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución t de student.

^eIncertidumbre combinada.

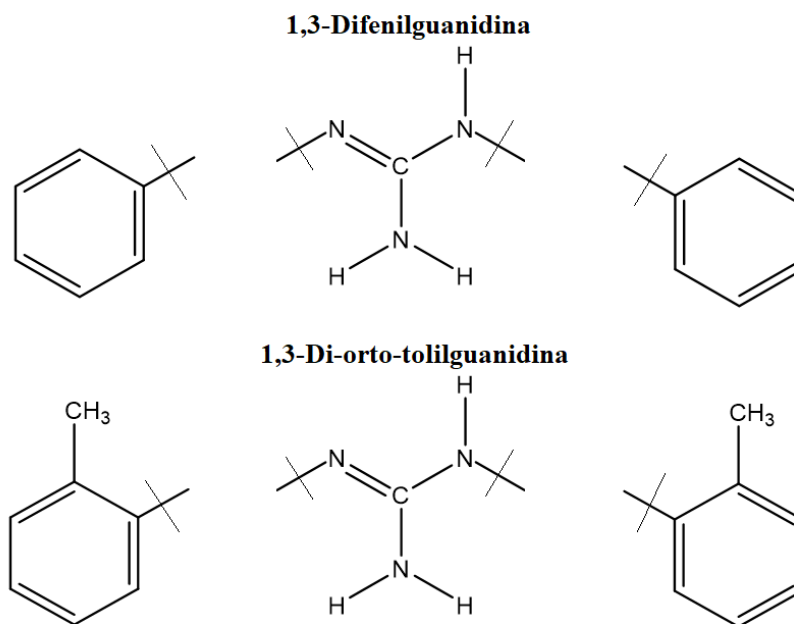
De acuerdo con los resultados obtenidos, la entalpía de formación en la fase gaseosa para el 1,3-Di-orto-tolilguanidina es menor a la observada para el 1,3-Difenilguanidina, la diferencia energética es de $-77.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, tomando en cuenta este valor y las estructuras de los compuestos se puede analizar lo siguiente:

Figura 34. Molécula de 1,3-Difenilguanidina y la contribución energética proveniente de la inserción de dos grupos metilo para formar el 1,3-Di-orto-tolilguanidina.



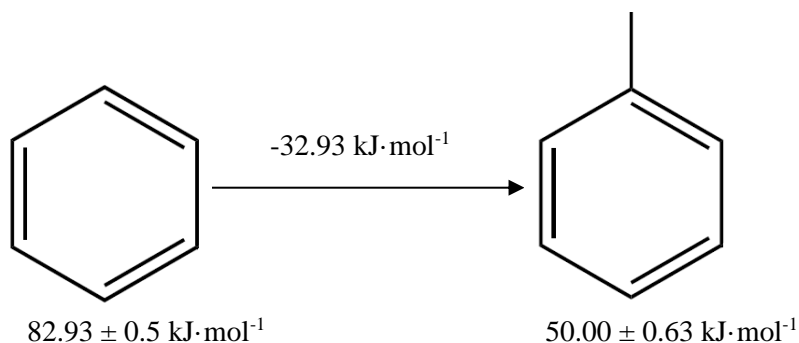
Según lo mostrado por la figura 34, cada metilo aporta un valor de entalpía equivalente a $-38.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Si las moléculas se fraccionan de una forma imaginaria dejando como base central de la molécula al grupo guanidino, se tiene lo observado en la figura 35:

Figura 35. Molécula fraccionada de 1,3-Difenilguanidina y de 1,3-Di-orto-tolilguanidina.



Se puede proceder a un análisis independiente de la molécula de benceno y su conversión a tolueno junto con las entalpías de formación en fase gaseosa que intervienen en este proceso como se muestra en la figura 36:

Figura 36. Diferencia entre la entalpía de formación del benceno y del tolueno debida a la inserción de un grupo metilo.



Con los valores proporcionados para las entalpías de formación del benceno y tolueno [54], se puede hacer una aproximación del posible comportamiento de las moléculas en estudio; entonces se dice que por cada grupo bencilo hay una diferencia de $-32.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en la formación del grupo tolo por la adición de un grupo metilo. En la molécula 1,3-Di-orto-tolilguanidina existen dos adiciones de este tipo por lo que la energía total sería en su caso de $-65.86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor comparado con el obtenido directamente de la diferencia energética entre las moléculas de 1,3-Difenilguanidina y 1,3-Di-orto-tolilguanidina igual a $-77.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ es menor, lo que nos indica que pueden existir otras interacciones en las moléculas, de tipo intramolecular. Una forma de identificar este tipo de interacciones es observando las figuras 27 y 28 donde se encuentran distancias cortas entre los distintos grupos funcionales propiciado mayor número de interacciones en un extremo de la molécula de 1,3-Di-orto-tolilguanidina correspondientes al $-11.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de energía restante.

7. Conclusiones

Con la utilización de las diversas técnicas calorimétricas propuestas en este trabajo se pudieron encontrar las diferencias energéticas entre los compuestos 1,3-Difenilguanidina y 1,3-orto-tolilguanidina cuya causa son los diferentes arreglos e interacciones debido a sus formas estructurales. La adición de dos grupos metilo en la molécula de 1,3-Di-orto-tolilguanidina incrementa la temperatura de fusión desplazándola 28.89 K respecto a la observada en el compuesto 1,3-Difenilguanidina. Este comportamiento se atribuye al aumento en las interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrógeno y entre los fragmentos C-H...C provenientes en parte entre el grupo metilo de una molécula y el grupo toloilo de otra en el compuesto 1,3-Di-orto-tolilguanidina.

Debido a que estos compuestos tienen temperaturas de descomposición muy cercanas a sus temperaturas de fusión se decidió por la determinación de entalpía de sublimación bajo régimen isotérmico para la técnica de termogravimetría (TGA).

Las capacidades caloríficas obtenidas por DSC se calcularon empleando el método de los dos pasos y aplicando un factor de calibración k , utilizando ácido benzoico estándar como sustancia de referencia. El ajuste de una ecuación cúbica a los datos de capacidad calorífica específica contra temperatura da como resultado una capacidad calorífica mayor para el compuesto 1,3-Di-orto-tolilguanidina a $T=298.15$ K.

A las entalpías de formación en la fase condensada determinadas a partir de las energías de combustión provenientes de la técnica de calorimetría de combustión, se les adicionaron las entalpías de sublimación para obtener las entalpías de formación en la fase gaseosa. Con esta información se pudieron hallar las diferencias entre las entalpías de formación de los diferentes compuestos, ya que al ser valores en estado gaseoso se elimina el factor de las interacciones intermoleculares, identificando de manera más precisa el comportamiento de las moléculas.

Una vía de comparación fue a través del análisis de la conversión del benceno a tolueno cuyo proceso, en esencia, es similar a la inserción de un grupo metilo al grupo bencilo en la molécula 1,3-Difenilguanidina; tomando como base la diferencia de entalpía de formación de esta similitud se hallaron más interacciones de tipo intramolecular en el 1,3-Di-orto-tolilguanidina debido a la presencia de los dos grupos metilo.

8. Referencias

- [1] O. V. Dorofeeva, O. N. Ryzhova, V. P. Sinditskii; Enthalpy of formation of guanidine and its amino and nitro derivatives, *Struct. Chem.*, Springer Science (2015).
- [2] T. Güthner, B. Mertschenk, B. Schulz; Guanidine and derivatives, *ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2012), Vol. 17, 175-189.
- [3] J. Jin, A. P. J. van Swaaij, J. W. M. Noordermer; On the various roles of 1,3-DIPHENYL Guanidine in silica/silane reinforced sbr/br blends, *Polym. Test.* 93 (2021) 106858, Science Direct.
- [4] J. H. Connick, J. I. Addae, C. D. Nicholson; The σ ligand 1,3-di-o-tolilguanidine depresses aminoacid-induced excitation non-selectively in rat brain, *Eur. J. Pharmacol.*, 214 (1992), 169-173.
- [5] B. Kest, J. S. Mogil, W. F. Stenberg; 1,3-di-o-tolilguanidine (DTG) differentially affects acute and tonic formaline pain: antagonism by rimcazole, *Pharmacol. Biochem. Behav.*, Vol. 52, No. 1, pp. 175-178, 1995.
- [6] B. Kest, J. S. Mogil, W. F. Stenberg; Antinociception following 1,3-di-o-tolylguanidine, a selective σ receptor ligand, *Pharmacol. Biochem. Behav.*, Vol. 50, No. 4, pp. 587-592, 1995.
- [7] Chemical Properties of Guanidine, N,N'-diphenyl- (CAS 102-06-7), Cheméo High Quality Chemical Properties (2016).
<https://www.chemeo.com/cid/83-086-5/Guanidine%2C%20N%2CN%27-diphenyl->
(consultada: Agosto 29, 2021).
- [8] Chemical Properties of Guanidine, 1,3-di-o-tolyl- (CAS 97-39-2), Cheméo High Quality Chemical Properties (2016).
<https://www.chemeo.com/cid/23-476-8/Guanidine%2C%201%2C3-di-o-tolyl->
(consultada: Agosto 29, 2021).
- [9] K. G. Joback, R. C. Reid; Estimation of pure-component properties from group-contributions, *Chem. Eng. Comm.*, Vol. 57, 233-243 (1987).
- [10] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno; *Handb. Chem. Phys.*, CRC press 95th editon, 2014-2015, section 3-230.
- [11] C. L. Yaws, D. H. Chen; Thermophysical properties of chemical and hydrocarbons, chapter 5, pp. 273, Lamar University, Beaumont, Texas.
- [12] C. A. Nieto de Castro, M. J. V. Lourenco, M. O. Sampaio, Calibration of a DSC: its importance for the traceability and uncertainty of thermal measurements, *Thermochim. Acta* 347 (2000) 85-91, Elsevier Science.
- [13] S. D. Clas, C. R. Dalton, B. C. Hancock; Differential scanning calorimetry: applications in drug development, *PSTT* Vol. 2, No. 8 August 1999.
- [14] M. E. Brown; Determination of purity by differential scanning calorimetry (DSC), *J. Chem. Educ.*, Vol. 56, No. 5, May 1979, 310-313.
- [15] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim; *Differential Scanning Calorimetry*, second edition, pp.11-160.

- [16] P. Gabbott, Practical Purity Determination by DSC, Perkin Elmer, Inc., Thermal Analysis Ltd, Seer Green, UK.
- [17] P. Atkins, J. De Paula; Physical chemistry 8th edition, pp. 150-153.
- [18] C. Plato, A. R. Glasgow, Jr.; Differential Scanning Calorimetry as a General Method for Determining the Purity and Heat of Fusion of High-Purity Organic Chemicals. Application to 95 Compounds, *Anal. Chem.*, Vol. 41, No. 2, February 1969, pp. 330-336.
- [19] J. L. McNaughton, C. T. Mortimer; *Calorimetría Diferencial de Barrido, IRS; Physical Chemistry Series 2, 1975, Vol. 10, Perkin Elmer Corporation.*
- [20] L. Abate, E. Badea, I. Blanco, G. Della Gatta; Heat Capacities and Enthalpies of Solid-Solid Transitions and Fusion of a Series of Eleven Primary Alkylamides by Differential Scanning Calorimetry, *J. Chem. Eng. Data* 2008, Vol. 53, 959-965.
- [21] L. Abate, E. Badea, I. Blanco, D. D'Angelo, G. Della Gatta; Heat Capacities of a Series of Terminal Linear Alkyldiamides Determined by DSC, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 90 (2007) 2, 575-580.
- [22] I. Blanco, The correctness of Cp measurements by DSC, actions to do and not to do, *Thermochim. Acta* 685 (2020) 178512, Science Direct.
- [23] P. Ferloni, G. Della Gatta; Heat capacities of urea, N-methylurea, N-ethylurea, N-(n)propylurea, and N-(n)butylurea in the range 200 to 360 K, *Thermochim. Acta* 266 (1995) 203-212.
- [24] K. L. Ramakumar, M. K. Saxena, S. B. Deb; Experimental evaluation of procedures for heat capacity measurement by differential scanning calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 66 (2001), 387-397.
- [25] T. Hatakeyama, F. X. Quinn; *Thermal analysis: Fundamentals and applications to polymer science*, second edition, 1999, pp. 45-70.
- [26] S. P. Verevkin, R. V. Ralys, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, C. Schick; Express thermo-gravimetric method for the vaporization enthalpies appraisal for very low volatile molecular and ionic compounds, *Thermochim. Acta* 538 (2012) 55-52, Elsevier Science.
- [27] D. A. Mcquarrie, J. D. Simon; *Physical Chemistry A Molecular Approach*, University Science Books, 1997.
- [28] I. Langmuir; The vapor pressure of metallic tungsten, *The physical review*, second series, Noviembre 1913, Vol. 2, No. 5.
- [29] N. Pieterse, W. W. Focke; Diffusion-controlled evaporation through a stagnant gas: estimating low vapor pressures from thermogravimetric data, *Thermochim. Acta* 405 (2003) 191-198.
- [30] C. K. Law; *Combustion Physics*, Cambridge University Press, New York, 2006.
- [31] D. Lee, Diagram of a bomb calorimeter apparatus, Wikimedia Commons (4 November 2012), https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bomb_Calorimeter_Diagram.png (Consultada: Mayo 12, 2022).

- [32] S. Sunner, M. Mansson; *Experimental chemical thermodynamics: Combustion calorimetry*, Vol. 1, first edition 1979, Pergamon press.
- [33] F. D. Rossini; *Experimental Thermochemistry: Measurements of Heats of Reaction*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1956.
- [34] E. W. Washburn; *Standard States for Bomb Calorimetry*, Bur. Standards J. Research, Vol. 10, Washington, February 13, 1933, pp. 525-558.
- [35] K. Lawson-Wood, I. Robertson; *Study of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate using a Hyphenated Thermogravimetric Analyser-FT-IR System (TG-IR)*, Perkin Elmer, Inc., Seer Green England.
- [36] S. A. Wise, R. L. Watters; *Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid Calorimetric Standard*, NIST (2007) 1–4.
- [37] Informe de calibración KM0013-07 KGML Metrología, Puebla, Pue. 2007.
- [38] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch; *Fundamentos de Química Analítica*, novena edición, Cengage Learning 2015, capítulos 14 y 21.
- [39] R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. Planas Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres; *Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis*, *Thermochim. Acta* 331 (1999) 93-204.
- [40] J. A. Paixão, A. Mateos Beja, P. S. Pereira Silva, M. Ramos Silva, L. Alte da Veiga; *A new orthorhombic phase of N,N'-diphenylguanidine*, *Acta Cryst.* (1999). C55, 1037-1040.
- [41] Y. Gao, T. Zhang, C. Yu, P. Li, N. Tian, S. Wu; *The effect of solvents on solid-liquid phase equilibrium of 1,3-Di-o-tylguanidine*, *J. Mol. Liq.*, 309 (2020) 113147.
- [42] M. R. Bissengaliyeva, D. B. Gogol, S. T. Taymasova, N. S. Bekturganov; *Measurement of Heat Capacity by Adiabatic Calorimetry and Calculation of Thermodynamic Functions of Standard Substances: Copper, Benzoic Acid, and Heptane (For Calibration of an Adiabatic Calorimeter)*, *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 195-204.
- [43] A. Rojas Aguilar, E. Orozco Guareño; *Thermochemistry of methyl-D-glucopyranosides and methyl-D-galactopyranosides*, *J. Chem. Thermodyn.* 2000, 32, 767-775.
- [44] Q. Hu, H. L. Jin, X. A. Chen, S. Wang; *Thermal and FTIR spectral studies of N,N'-diphenylguanidine*, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2012) 110: 593-599.
- [45] J. S. Chickos. S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman; *Heat Capacity Corrections to a Standard State: A Comparison of New and Some Literature Methods for Organic Liquids and Solids*, *Struct. Chem.*, Vol. 4, No. 4, 1993.
- [46] D Prokié; *A method for high accuracy measurement of mass using modern electronic balances*, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Vol. 15, 1982. Printed in Great Britain.
- [47] M. R. Winward, E. M. Woolley, E. A. Butler; *Air buoyancy equations for single-pan balances*, *Anal. Chem.*, Vol. 49, No. 13, November 1977.
- [48] P. Jiménez, M. V. Roux, J. Z. Dávalos, M. A. Martín-Luengo, J.-L. M. Abboud; *Structural effects on the thermochemical properties of cycloalkanones: II. Enthalpy of combustion, vapour pressures, enthalpy of sublimation, and standard molar enthalpy of formation in the gaseous phase of cyclopentadecanone*, *J. Chem. Thermodyn.* 1997, 29, 1281-1288.

- [49] H. Flores, P. Amador; Standard molar enthalpies of formation of crystalline stereoisomers of aldono-1,4-lactones, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 1019-1024.
- [50] W. D. Good, N. K. Smith; Enthalpies of combustion of toluene, benzene, cyclohexane, cyclohexene, methylcyclopentane, 1-methylcyclopentene, and n-Hexane, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 14, No. 1, January 1969.
- [51] S. P. Verevkin; Thermochemistry of amines: strain in six-membered rings from experimental standard molar enthalpies of formation of morpholines and piperazines, *J. Chem. Thermodyn.* 1998, 30, 1069-1079.
- [52] I. N. Levine; *Principios de fisicoquímica*, sexta edición, McGRAW-HILL/Interamericana Editores S. A. de C. V, pp. 129-141.
- [53] J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev; *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.
- [54] E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. D. Rossini; Heat of combustion and formation at 25°C of the alkylbenzenes through C₁₀H₁₄, and of the higher normal monoalkylbenzenes, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, Vol. 36, May 1946, Research paper RP1714.

Anexo 1

<<Disminución de la temperatura de fusión>>

Cuando se forma una solución diluida con una sustancia pura (disolvente) debido a la presencia de una pequeña cantidad de alguna otra sustancia (soluto) y esta solución experimenta una transición de la fase sólida a la líquida se establece un equilibrio heterogéneo entre el disolvente sólido puro A y la disolución con el soluto presente en una determinada fracción molar x_B . En la temperatura de fusión, los potenciales químicos de A en las dos fases son iguales quedando una expresión como la de la ecuación 1:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad (1)$$

La ecuación 1 se re arregla de la forma:

$$\ln x_A = \frac{\mu_A^*(s) - \mu_A^*(l)}{RT} = -\frac{\Delta_{\text{fus}}G_m}{RT} \quad (2)$$

Donde $\Delta_{\text{fus}}G_m$ es la energía de fusión molar de Gibbs del disolvente puro A. Para encontrar la relación entre un cambio en la composición y el resultante cambio en la temperatura de fusión, primero se obtiene la diferencial con respecto a la temperatura en ambos lados de la ecuación 2 y después se utiliza la ecuación de Gibbs-Helmholtz $\left[\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}\right]$ para expresar el término del lado derecho:

$$\frac{d \ln x_A}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta_{\text{fus}}G_m/T)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{RT^2} \quad (3)$$

Expresando la diferencial $d \ln x_A$ en ambos lados como $d \ln x_A = \frac{d \ln x_A}{dT} dT$ e integrando desde $x_A = 1$, que corresponde a $\ln x_A = 0$ (y cuando $T = T^*$, el punto de fusión de A puro) hasta x_A (cuando el punto de fusión es T):

$$\int_0^{\ln x_A} d \ln x_A = \frac{1}{R} \int_{T^*}^T \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{T^2} dT \quad (4)$$

El lado izquierdo se integra hasta $\ln x_A$, el cual es igual a $\ln(1 - x_B)$. El lado derecho se puede integrar si se asume que la entalpía de fusión es constante sobre el intervalo pequeño de temperaturas que se trabaja y se puede sacar de la integral, con lo que se obtiene lo siguiente:

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right) \quad (5)$$

Ahora suponiendo que la cantidad de soluto presente es tan pequeña que $x_B \ll 1$. Entonces se puede aproximar $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ y por lo tanto se obtiene:

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (6)$$

Finalmente, debido a que $T \approx T^*$, se tiene lo siguiente:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} = \frac{T^* - T}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^{*2}} \quad \text{con } \Delta T = T^* - T$$

Con esto la ecuación 6 se re arregla a la forma final siguiente:

$$\Delta T = K' x_B \quad \text{donde } K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}}H_m} \quad (7)$$

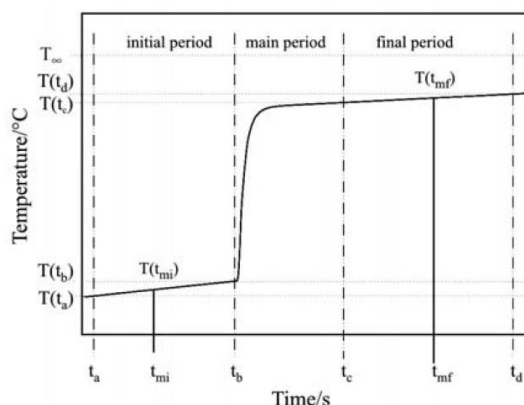
La ecuación 7 se utiliza para obtener la depresión de la temperatura de fusión para determinados valores de x_B cuando un sólido forma disoluciones diluidas en la fase líquida, lo cual resulta bastante útil para las determinaciones de pureza por DSC, ya que a partir de esta expresión se puede obtener x_B^* , que equivale a la fracción molar de impureza(s) que contiene una sustancia, para después restarse a la unidad y obtener la fracción molar de la sustancia que se encuentra en mayor cantidad, es decir, la sustancia en estudio.

[1] P. Atkins, J. De Paula; Physical chemistry, 8th edition, pp. 150-153.

Anexo 2

<<Cálculo del aumento de la temperatura corregida y el método Regnault-Pfaundler>>

En el aumento de temperatura en un calorímetro isoperibólico, la curva de temperatura (T) vs tiempo (t) usualmente se divide en tres períodos como se muestra en la figura siguiente:



En el período principal (t_b al t_c) ocurre el proceso físico o químico bajo investigación, los períodos inicial (t_a al t_b) y final (t_c al t_d) están gobernados idealmente por el intercambio de energía entre el sistema calorimétrico y sus alrededores únicamente. Considerando el modelo más simple de un solo cuerpo, se asume que la velocidad de cambio de temperatura durante los períodos inicial y final sigue la ley de Newton de transferencia de calor:

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

Donde u es la velocidad de cambio de temperatura debido a los efectos térmicos constantes, como agitación, evaporación, el propio calentamiento del sensor de temperatura, etc., T es la temperatura, t el tiempo, T_j es la temperatura efectiva de la chaqueta y k el módulo de fuga térmica (coeficiente de transferencia de calor total a los alrededores dividido por el equivalente calorimétrico).

El valor de u puede obtenerse a partir de una condición de pseudo-equilibrio térmico, en el cual el balance de flujo de intercambio de calor es alcanzado, y donde $dT/dt = 0$, con lo cual se tiene,

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

donde T_∞ es la temperatura de convergencia cuando el flujo de calor desde el recipiente calorimétrico hacia los alrededores se iguala al flujo de calor debido a todos los efectos térmicos constantes dentro del recipiente, la sustitución de u en la ecuación 1, resulta en la ecuación 3:

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

O también,

$$\frac{dT}{dt} = k(T_{\infty} - T) \quad (4)$$

Asumiendo que los valores de u , k y T_j son constantes, una suposición que es mantenida para experimentos y calibraciones en similares condiciones, la integración analítica de la ecuación 4 da una función exponencial que describe la temperatura en el recipiente calorimétrico, $T(t)$, como función del tiempo, y considerando el punto inicial, (T_i, t_i) ,

$$T(t) = T_{\infty} - (T_{\infty} - T_i)\exp[-k(t - t_i)] \quad (5)$$

Considerando las velocidades de cambio de temperatura tanto en el tiempo medio del periodo inicial, t_{mi} , y periodo final, t_{mf} ,

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

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t_{mf}} = u + k(T_j - T_{t_{mf}}) \quad (7)$$

El valor del módulo de fuga térmica también, denominada constante de enfriamiento k , se puede derivar a partir de las ecuaciones 6 y 7,

$$k = \frac{(dT/dt)_{t_{mi}} - (dT/dt)_{t_{mf}}}{T_{t_{mf}} - T_{t_{mi}}} \quad (8)$$

La temperatura de equilibrio, T_{∞} , se obtiene de la ecuación 4 usando la derivada en algún punto de los períodos inicial y final, t_z .

$$T_{\infty} = \frac{(dT/dt)_{t_z}}{k} + T_{t_z} \quad (9)$$

Para minimizar los errores de interpolación en la derivada $(dT/dt)_{t_z}$ y la temperatura T_{t_z} , el tiempo t_z , se elige como el tiempo medio de los períodos inicial y final, t_{mi} o t_{mf} .

El aumento de temperatura corregida ΔT_{ad} , que ocurre durante el período principal, se puede calcular como:

$$\Delta T_{ad} = T_{t_e} - T_{t_b} - \Delta T_{exc} \quad (10)$$

Donde T_{t_e} y T_{t_b} son las temperaturas al final (t_e) y al comienzo (t_b) del período principal, respectivamente y ΔT_{exc} corresponde al cambio de temperatura (durante el periodo principal)

que ocurre debido al intercambio de calor y debido a la potencia térmica constante dentro del recipiente calorimétrico. ΔT_{exc} se puede calcular por la integración de la ecuación 4 sobre el intervalo de tiempo t_b a t_e , siempre y cuando la suposición de u , k y T_j constantes se mantengan durante el experimento.

$$\Delta T_{\text{exc}} = \int_{t_b}^{t_e} (dT/dt) dt = k \int_{t_b}^{t_e} (T_{\infty} - T) dt \quad (11)$$

$$\Delta T_{\text{ad}} = T_{t_e} - T_{t_b} - k \int_{t_b}^{t_e} (T_{\infty} - T) dt \quad (12)$$

En calorimetría de combustión isoperibólica, el aumento de temperatura corregida, ΔT_{ad} , se calcula usualmente siguiendo los procedimientos del método de integración de Regnault-Pfaundler o por el método de extrapolación en varias variaciones.

El método de Regnault-Pfaundler se describe esencialmente como el cálculo de ΔT_{ad} utilizando una solución numérica de la ecuación 12:

Esto incluye integración numérica del cambio de temperatura durante el periodo principal el cual ocurre debido al intercambio de calor, además del cálculo de k y T_{∞} de las ecuaciones 8 y 9, respectivamente.

Los resultados obtenidos por el método Regnault-Pfaundler son altamente dependientes del valor k . El cálculo de k proveniente de datos experimentales es muy crítico cuando el cambio en dT/dt , entre el periodo inicial y final, es muy pequeño (experimentos con ΔT_{ad} pequeño). La definición del periodo principal también es crucial ya que define el intervalo de tiempo para la integración numérica del cambio de temperatura debido al intercambio de calor con los alrededores y debido a la potencia térmica constante dentro del calorímetro.

Para minimizar los errores debido a una elección demasiado prematura del tiempo final del período principal t_e , el método de integración Regnault-Pfaundler (RP) contempla los siguientes pasos:

- 1) El ajuste a una ecuación polinomial (lineal, cuadrática o cúbica) o exponencial de los períodos inicial y final.
- 2) El cálculo de k .
- 3) La integración numérica (regla del trapecio) de la corrección en el cambio de temperatura debido al intercambio de calor ΔT_{exc} .
- 4) El cálculo de $T(t_b)$ y $T(t_e)$ de las ecuaciones de ajuste.
- 5) El cálculo de ΔT_{ad} , de la ecuación 10 usando los datos obtenidos en los pasos 3 y 4.

- [1] L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder, L. Gomes; Labthermo: Methodologies for the calculation of the corrected temperature rise in isoperibol calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 89 (2007) 1, 175-180.