



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“ANÁLISIS TERMOQUÍMICO DE DERIVADOS DE 1,3-AZOLES”

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

ÁREA FISICOQUÍMICA

PRESENTA

QUÍM. JUAN MANUEL LEDO VIDAL

DIRECTOR DE TESIS

DR. HENOC FLORES SEGURA

H. PUEBLA DE Z.

MAYO 2014



LABORATORIO DE TERMOQUÍMICA



El presente trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, bajo la dirección del Dr. Henoc Flores Segura, con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de la beca con número de registro 268314 y de la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado a través de una beca otorgada.



Los resultados derivados de este trabajo han sido presentados en:

- Primer Coloquio Nacional de Calorimetría, Análisis Térmico y Termoquímica. 3 y 4 de abril de 2014. Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías de la Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jal.
 - Primer encuentro con la Calorimetría. 26 de noviembre de 2013. Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue.
 - XVIII Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas. Del 23 al 25 de octubre de 2013. Centro de Química del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue.
 - 48° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA y 32° CONGRESO NACIONAL DE EDUCACIÓN QUÍMICA. Del 31 de agosto al 4 de septiembre de 2013. Hotel Real de Minas. Guanajuato, Gto.
 - XVII Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas. Del 10 al 12 de octubre de 2012. Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue.
-

"Calorimetría es el arte de medir los efectos del calor involucrados en procesos químicos, físicos o biológicos"

Manuel A. V. Ribeiro da Silva, uno de los máximos exponentes de la Termoquímica en Portugal y en el mundo.

Índice General

Índice de figuras.....	vii
Índice de tablas.....	viii
Introducción.....	1
1. Objetivos.....	6
1.1. Objetivo General.....	6
1.2. Objetivos Particulares	6
2. Antecedentes.....	7
2.1. Síntesis de 1,3-azoles saturados	9
2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido	10
2.2.1. Calibración	12
2.2.2. Determinación de pureza por DSC.....	13
2.2.3. Determinación de capacidad calorífica por DSC.....	16
2.3. Calorimetría de combustión.....	18
2.3.1. Calorímetro de combustión de bomba estática	20
2.3.2. Calibración del calorímetro de combustión.....	22
2.3.3. Resultados de un experimento de combustión.....	24
2.3.4. Corrección al estado estándar.....	26
2.4. Técnica de efusión de Knudsen.....	31
2.4.1. Equipo de efusión de Knudsen	34

3. Desarrollo Experimental.....	38
3.1. Calorimetría diferencial de barrido.....	38
3.1.1. Determinación de la pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión.....	38
3.1.2. Determinación de la capacidad calorífica.....	40
3.2. Calorimetría de combustión.....	41
3.3. Técnica de efusión de Knudsen.....	43
4. Resultados y Análisis.....	45
4.1. Calorimetría diferencial de barrido.....	45
4.2. Energía de combustión estándar.....	51
4.3. Entalpía de combustión y de formación estándar en fase condensada.....	59
4.4. Entalpía de sublimación por efusión de Knudsen.....	64
4.5. Entalpía de formación estándar en fase gaseosa.....	70
5. Conclusiones.....	72
6. Referencias.....	73

Índice de figuras

No.	Descripción	Pág.
1.	Esquema para la síntesis de imidazolidinonas y oxazolidinonas.	9
2.	a) Representación esquemática de los bucles de control del DSC. b) Diseño de los portaceldas del DSC.	11
3.	Termograma de fusión de un material de referencia.	13
4.	Región de baja concentración de un diagrama de fases eutéctico simple.	15
5.	Representación del método de comparación para la determinación de C_p .	17
6.	Esquema del calorímetro de combustión de bomba estática.	22
7.	Gráfico característico obtenido a partir de un experimento de combustión.	24
8.	Rutas empleadas en el cálculo de $\Delta_c U^\circ$.	29
9.	Esquema del equipo de efusión de Knudsen.	34
10.	Celdas de efusión.	35
11.	Portaceldas de efusión.	36
12.	Cámara de sublimación.	37
13.	DSC 2010 TA Instruments.	38
14.	DSC 7 Perkin Elmer.	38
15.	Enlaces de hidrógeno formados en los compuestos derivados del imidazol.	47
16.	Termograma de fusión de 3A2O obtenido en el DSC TA Instrument 2010.	49
17.	Termograma de fusión de 5DIMD obtenido en el DSC 7 Perkin Elmer.	49
18.	Termograma de capacidad calorífica obtenido en el DSC TA Instrument 2010.	50
19.	Termograma de capacidad calorífica obtenido en el DSC 7 Perkin Elmer.	50
20.	Diagrama comparativo de entalpías de formación estándar en fase condensada para derivados del oxazol e imidazol.	62
21.	Gráficos obtenidos a partir de la ecuación (26) para 2-oxazolidinona.	66
22.	Gráficos obtenidos a partir de la ecuación (26) para 3-acetil-2-oxazolidinona.	67

Índice de tablas

No.	Descripción	Pág.
1.	Estructura y características de los compuestos de estudio.	5
2.	Familia de azoles y estructuras de las que se derivan.	8
3.	Dimensiones de los orificios de efusión.	35
4.	Métodos de calentamiento utilizados para la determinación de pureza en el DSC.	39
5.	Métodos de calentamiento empleados para la obtención de la capacidad calorífica.	41
6.	Propiedades de los compuestos de estudio obtenidas por DSC.	45
7.	Propiedades de los compuestos de estudio y materiales utilizados en los experimentos de combustión.	51
8.	Resultados de los experimentos de calibración del calorímetro de combustión con ácido benzoico a $p = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.	54
9.	Resultados de los experimentos de combustión de 2O a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.	55
10.	Resultados de los experimentos de combustión de 3A2O a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.	56
11.	Resultados de los experimentos de combustión de 55IMD a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.	57
12.	Resultados de los experimentos de combustión de 5DIMD a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.	58
13.	Magnitudes termodinámicas determinadas para los compuestos de estudio a partir de calorimetría de combustión a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.	60
14.	Resultados de los experimentos de efusión de 2-oxazolidinona y 3-acetil-2-oxazolidinona.	65
15.	Resultados obtenidos a partir de la ecuación (27) para 2-oxazolidinona y 3-acetil-2-oxazolidinona.	68
16.	Resultados obtenidos a partir de las ecuaciones (29) y (40) de los compuestos derivados del oxazol.	69
17.	Entalpías de formación molar estándar de la fase sólida y gaseosa de los compuestos derivados del oxazol a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.	71

Introducción

A lo largo de la historia de la humanidad han surgido preguntas para las que ha sido complicado darles una respuesta clara. Una de ellas y que ha dado lugar a diversas acepciones en diferentes campos es ¿qué es la energía? Esta es una pregunta complicada de responder aún para el más experto de los investigadores, dado que la energía es una propiedad abstracta e intangible pero presente en todo el universo.

De manera general el término *energía* tiene diversas definiciones, relacionadas con la idea de una capacidad para obrar, transformar o generar movimiento. En forma similar a como ocurre con muchos otros conceptos y definiciones, este concepto ha ido evolucionando, ampliándose y perfeccionándose con el transcurso de los años. Por ejemplo, los hombres han dado su propia concepción de energía que van desde la dada por el poeta: “la energía es la más alta manifestación del espíritu” a la definición física, dada por la Real Academia Española donde energía se define como la capacidad para realizar un trabajo [1-3].

Lejos de tener una definición clara y ampliamente aceptada, este tópico es algo que nos rodea y siempre está presente en nuestras vidas. La energía es un tema de enorme relevancia para la humanidad, en la medida en que permite el desarrollo de la vida en la tierra y sostiene la actividad humana; la sociedad moderna para su comodidad y bienestar depende de ella. Cualquier indicio de falta de energía (escasez de gasolina, apagones, alza en los precios de combustibles, entre otros) es suficiente para sacudir la confianza y tranquilidad de las personas y por lo tanto perturbar todo el sistema socioeconómico. La energía está íntimamente relacionada con la química, casi toda la energía que empleamos día con día es producto de reacciones químicas, tales como la combustión.

Esta relación estrecha ha estado presente desde antes del nacimiento de las ciencias; sin embargo, es hasta la edad moderna en que comienza el descubrimiento de esta correspondencia con los trabajos hechos por Lavoisier, el diseño de los primeros calorímetros y su teoría del calórico. No obstante, ésta no aclaraba el panorama de los hombres de ciencia de la época.

Fue durante la década de 1840, cuando el trabajo de varios científicos conllevó al nacimiento de la Termodinámica y a comprender la relación de la energía con la Química. Julius Meyer primeramente propuso que el trabajo y el calor eran dos formas de energía y que la cantidad total de ésta se conservaba. James Joule demostró con una serie de experimentos, que los mismos cambios que tienen lugar al calentar una sustancia, también se pueden producir al realizar un trabajo mecánico sobre ella, sin transferencia de calor. Basado en el trabajo de Joule, en 1847 Helmholtz publica la primera redacción clara y convincente del principio de conservación de la energía. Sin embargo, fueron, primero Clausius en 1850 y Thomson (Lord Kelvin) un año después quienes escribieron los primeros enunciados formales de este principio que nos dicta que la naturaleza tiene una propiedad, llamada energía, la cual se conserva; es decir, la energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma [4-8].

Es en esa época cuando se consolida la Termoquímica como una rama de la Termodinámica encargada de estudiar los fenómenos de transferencia de energía asociados a los procesos fisicoquímicos. Se atribuye a Hess y Berthelot como los fundadores de esta ciencia, el primero formuló la ley que lleva su nombre, uno de los primeros principios de la termoquímica y sin el cual no se podría entender hoy en día. Berthelot por su parte, estableció la distinción entre reacciones endotérmicas y exotérmicas; asimismo, inició el estudio y medida de los calores de reacción, desarrollando entre 1881 y 1905 el primer calorímetro de combustión [4], precursor de los calorímetros de bomba estática modernos, herramientas indispensables en el desarrollo de nuestro trabajo termoquímico. Así es como la calorimetría se convirtió en la técnica experimental más antigua para la investigación de la termodinámica de las reacciones químicas. Un estudio a fondo de la historia de la termoquímica ha sido realizado por Médard y Tachoire [9].

En la actualidad el desarrollo de técnicas calorimétricas ha permitido entender la naturaleza de la energía como propiedad intrínseca de la materia. En el caso particular de la química, existen dos propiedades básicas de las sustancias: la estructura y la energía de sus moléculas. Éstas están íntimamente relacionadas ya que la energía asociada a una estructura en particular depende de los átomos, tipos de enlace y ángulos que forman la estructura. El termoquímico está interesado en conocer los cambios de energía en forma de calor a presión constante o entalpía que acompañan a una reacción, pero aún más en las entalpías de formación de los compuestos. Los

valores de entalpías de formación proporcionan una medida de las estabilidades termoquímicas relativas de las moléculas, estrechamente relacionadas con las estructuras respectivas, de ahí la importancia de conocer esta propiedad.

Uno de los objetivos de la calorimetría es el desarrollo de métodos experimentales para la determinación directa de las cantidades de calor producido en reacciones químicas y procesos físicos [10]. Como se ha mencionado, lo que más interesa al termoquímico es conocer la entalpía de formación de los compuestos; sin embargo, hay muy pocas reacciones de formación que se pueden efectuar experimentalmente, así que la mayoría de los datos asociados con estas reacciones se tienen que determinar casi siempre de forma indirecta.

En la termoquímica de compuestos orgánicos, la determinación experimental de las entalpías de formación puede llevarse a cabo por calorimetría de reacción y por calorimetría de combustión. Estas técnicas difieren en los cambios que producen en la estructura de las moléculas. En la calorimetría de reacción, se determina la energía o entalpía de una reacción química donde generalmente se mantiene la estructura de carbono de las moléculas. En calorimetría de combustión, por el contrario, la energía de combustión es medida de la reacción respectiva con oxígeno a alta presión y hay una ruptura total de la estructura carbonada. La precisión en los resultados obtenidos a partir de calorimetría de reacción es considerablemente menor que la obtenida a partir de calorimetría de combustión [4]. Por lo tanto, el uso de calorimetría de combustión para determinar las energías respectivas, es la técnica más apropiada para realizar una investigación experimental y permite calcular entalpías de formación de una gran variedad de compuestos químicos.

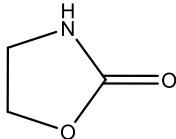
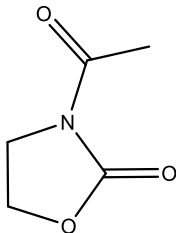
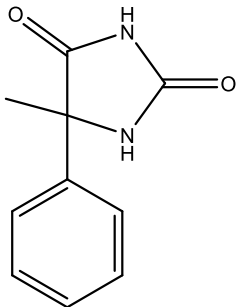
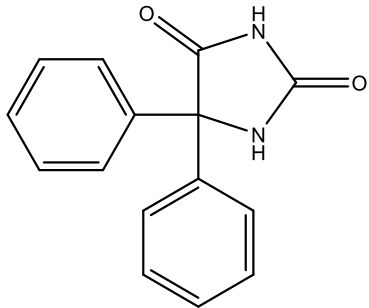
El objetivo de un trabajo termoquímico es obtener propiedades fisicoquímicas para conocer y predecir el comportamiento químico de las sustancias, así como establecer estabilidades relativas y diferencias energéticas de compuestos con una estructura química similar. Estas propiedades pueden ser empleadas para la mejora de rutas de síntesis orgánica, el diseño de equipos y reactores, logrando con ello la eficiencia de los procesos industriales y un mejor entendimiento de la relación estructura-energía de los compuestos de reciente síntesis.

Los compuestos sujetos a estudio en este trabajo provienen de la imidazolidina (tetrahidroimidazol) y la oxazolidina (tetrahidro-oxazol), derivados completamente reducidos del imidazol y del oxazol, respectivamente. Son heterociclos saturados de 5 miembros con átomos de nitrógeno en las posiciones 1 y 3 para las imidazolidinas, y un átomo de oxígeno y uno de nitrógeno en las posiciones 1 y 3 para las oxazolidinas. Cada uno de los compuestos posee además uno o más sustituyentes en diferentes posiciones del anillo que le proporciona la característica de su nombre [11].

Este tipo de heterociclos presentan aplicaciones farmacológicas importantes; sin embargo, hasta donde se sabe, no existen datos termodinámicos reportados en la bibliografía especializada. Por lo tanto, es interesante realizar un estudio termoquímico para establecer una relación entre la estructura y la energía que poseen estos compuestos.

Es por ello que en este trabajo de investigación se pretende determinar de forma experimental propiedades termoquímicas de los compuestos: 2-oxazolidinona, 3-acetil-2-oxazolidinona, 5-fenil-5-metil-2,4-imidazolidinediona y 5,5-difenil-2,4-imidazolidinediona, con el fin de enriquecer la base de datos con que actualmente se cuenta. En la tabla 1 se muestran los compuestos de estudio y algunas de sus características.

Tabla 1. Estructura y características de los compuestos de estudio.

Compuesto	Estructura	Formula condensada	$\frac{M}{g \cdot mol^{-1}}$	CAS
2-oxazolidinona (2O)		C ₃ H ₅ NO ₂	87.08	497-25-6
3-acetil-2-oxazolidinona (3A2O)		C ₅ H ₇ NO ₃	129.11	1432-43-5
5-fenil-5-metil-2,4-imidazolidinediona (55IMD)		C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂	190.20	6843-49-8
5,5-difenil-2,4-imidazolidinediona (5DIMD)		C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	252.27	57-41-0

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Determinar experimentalmente propiedades termoquímicas de cuatro compuestos derivados de 1,3-azoles saturados, con el fin de establecer una relación entre estas propiedades y la estructura de los compuestos de estudio.

1.2. Objetivos Particulares

- Determinar la fracción molar (x), temperatura de fusión (T_{fus}), entalpía de fusión ($\Delta_{fus}H$) y capacidad calorífica molar (C_p) de los compuestos 2-oxazolidinona; 3-acetil-2-oxazolidinona; 5-fenil-5-metil-2,4-imidazolidinediona y 5,5-difenil-2,4-imidazolidinediona mediante calorimetría diferencial de barrido.
- Obtener experimentalmente la energía de combustión específica ($\Delta_c u^\circ$) de cada uno de los compuestos de interés usando calorimetría de combustión de bomba estática.
- Calcular los valores de energía de combustión molar estándar ($\Delta_c U^\circ$), entalpía de combustión molar estándar ($\Delta_c H^\circ$) y entalpía de formación molar estándar ($\Delta_f H^\circ$) en fase condensada para los compuestos mencionados.
- Determinar experimentalmente la entalpía de sublimación ($\Delta_{sub}H^\circ$) de los compuestos en estudio empleando el método de efusión de Knudsen.
- Calcular la entalpía de formación molar estándar ($\Delta_f H^\circ$) en fase gaseosa de los compuestos en estudio.
- Establecer una correlación entre las propiedades termoquímicas obtenidas y el cambio en la estructura de cada uno de los compuestos.

2. Antecedentes

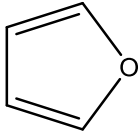
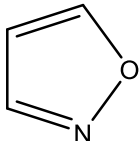
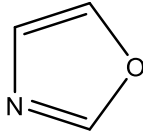
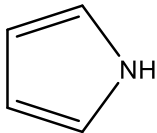
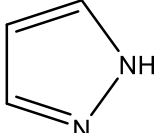
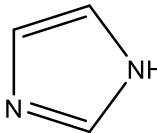
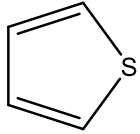
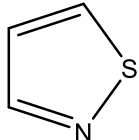
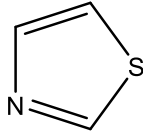
La química de compuestos heterocíclicos es una de las ramas más extensas y complejas de la química orgánica. Es igualmente interesante por sus implicaciones teóricas, por la diversidad de sus procedimientos sintéticos y por la importancia biológica e industrial de estos compuestos.

Se calcula que aproximadamente el 65% de los trabajos publicados en química orgánica pueden clasificarse como química de heterociclos [12]. Asimismo, en los últimos años en el Laboratorio de Termoquímica de la BUAP se ha puesto especial interés en la determinación experimental de propiedades termoquímicas de compuestos heterocíclicos [13-21], dada la importancia de este tipo de sustancias y la poca información termodinámica reportada en la literatura.

En este trabajo se estudian compuestos derivados de 1,3-azoles saturados. Los azoles son un grupo de heterociclos que se derivan formalmente del furano, pirrol y tiofeno por sustitución de uno de los grupos =CH del anillo base por un átomo de nitrógeno. Cuando esta sustitución se efectúa en la posición 3, se genera un oxazol, un imidazol y un tiazol respectivamente; mientras que si la inserción del átomo de nitrógeno se hace en la posición 2, se obtiene un isoxazol, un pirazol y un isotiazol [12]. En la tabla 2 se presentan las estructuras base y los azoles que se derivan de éstas.

Las moléculas involucradas en este estudio son derivados del imidazol y del oxazol completamente reducidos. El grado de saturación de un azol es designado por el cambio de la terminación *-ol* por *-olina* y *-olidina* para sus dihidro y tetrahidro derivados, respectivamente. Por ejemplo: imidazolina/imidazolidina, oxazolina/oxazolidina y tiazolina/tiazolidina [11, 22]. Es por ello que los compuestos de estudio son nombrados de esta manera o como sus derivados.

Tabla 2. Familia de azoles y estructuras de las que se derivan.

Estructura base	Sustitución en posición 2	Sustitución en posición 3
 Furano	 Isoxazol	 Oxazol
 Pirrol	 Pirazol	 Imidazol
 Tiofeno	 Isotiazol	 Tiazol

Las oxazolidinonas son una clase de uretanos cíclicos que presentan diversas aplicaciones importantes. En química orgánica estos compuestos son usados como auxiliares quirales para la síntesis asimétrica [23]. Utilizando sus propiedades versátiles, se pueden sintetizar fármacos importantes, principalmente antibióticos [23-25]; asimismo, son precursores de polímeros [26] y otras moléculas orgánicas significativas [27]. En particular, las 2-oxazolidinonas sustituidas en la posición 3 son útiles como reactivos sintéticos, inhibidores y aditivos, lo que demuestra una actividad antibacteriana y fungicida importante [28].

Asimismo, el anillo 2,4-imidazolidinediona conocido trivialmente como hidantoína, es una urea cíclica reactiva. La estructura de esta imidazolidina está presente en una amplia gama de compuestos biológicamente activos con importantes aplicaciones farmacológicas, tales como antitumorales [29] y agentes antiarrítmicos [30], fármacos anticancerígenos [31] y

anticonvulsivantes [32], también tienen aplicaciones en agroquímicos como bactericidas y fungicidas [33].

Dada la trascendencia de este tipo de sustancias, es importante el conocimiento de sus propiedades fisicoquímicas, en particular las propiedades que están relacionadas con su estabilidad, para poder entender de mejor manera su comportamiento.

2.1. Síntesis de 1,3-azoles saturados

Los métodos de síntesis que se emplean en la preparación de 1,3-azoles no suelen ser tan generales como los que existen para preparar a sus análogos 1,2-azoles. No obstante existe un proceso aplicable a toda la serie que se basa en la ciclación de compuestos 1,4-dicarbonílicos con funciones apropiadas [12, 22].

Los derivados saturados de 1,3-azoles no pueden obtenerse por reducción o hidrogenación de imidazoles u oxazoles. Sin embargo, en años recientes se encontró una forma de preparar derivados de imidazolidinona y oxazolidinona de manera eficiente y versátil [34]; esto es, mediante una ciclación-carbonilación de diaminas vecinales, aminoalcoholes y dioles. En la figura 1 se muestra el esquema para la obtención de imidazolidinonas y oxazolidinonas.

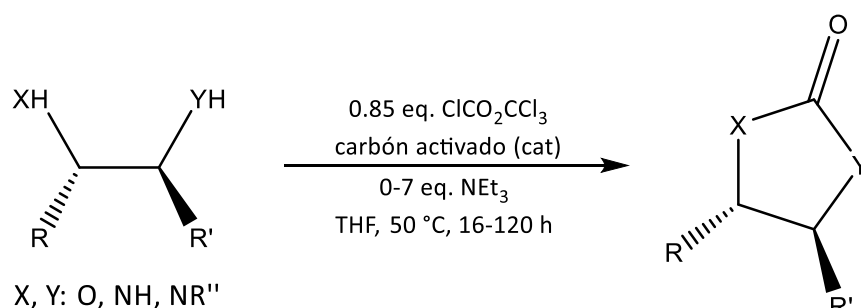


Figura 1. Esquema para la síntesis de imidazolidinonas y oxazolidinonas.

2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido

En 1887, Le Chatelier [35] mostró que los fenómenos físicos y químicos producidos al calentar un material podrían ser registrados mediante la medición de la temperatura de la muestra como una función del tiempo. Él determinó directamente la velocidad de cambio de la temperatura (dT_s/dt) para el agua, azufre, selenio, oro y para una amplia gama de minerales, por lo cual es reconocido por realizar el primer programa de investigaciones termoanalíticas [36].

En 1899 Roberts-Austen [37], propuso una mejora en la técnica propuesta por Le Chatelier, construyó un dispositivo que permitía obtener un registro continuo de salida de un termopar de Pt/Pt-Rh, lo que conllevó a la primera publicación de curvas de enfriamiento continuo grabadas automáticamente. Posteriormente, con su asistente Stansfield, mejoró la sensibilidad del instrumento al medir la diferencia de temperatura (ΔT_{SR}) entre una muestra S y un material de referencia R colocados lado a lado y bajo el mismo ambiente térmico, y publicó la primera curva de análisis térmico diferencial (DTA) que mostró, con notable sensibilidad, las transiciones del hierro durante su enfriamiento.

La naturaleza termoquímica de los fenómenos producidos durante el calentamiento o enfriamiento de una sustancia fue reconocida a partir de los experimentos de temperatura y tiempo de Le Chatelier. A partir de ese momento, comenzó el desarrollo de teorías y técnicas que permitían realizar mediciones de temperatura o energía en función del tiempo. Asimismo, conforme avanzó el desarrollo tecnológico fueron surgiendo aparatos y técnicas cada vez más precisas, una de ellas es la calorimetría diferencial de barrido.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una técnica termoanalítica en la cual se pueden medir diferencias de energía, debidas a un proceso físico o químico, entre una muestra y una referencia sometidas a un programa de temperatura. Esta técnica permite conocer propiedades como la fracción molar (x) o pureza de un compuesto, temperaturas de fusión (T_{fus}) y ebullición (T_{eb}), capacidad calorífica (C_p), entalpías de fusión ($\Delta_{fus}H$), entalpías de vaporización ($\Delta_{vap}H$) y sublimación ($\Delta_{sub}H$), entre otras, empleando pequeñas cantidades de muestra sólida o líquida.

El funcionamiento de un calorímetro diferencial de barrido se basa en el principio de “balance nulo de temperatura”. El sistema está dividido en dos bucles distintos, uno de estos controla la temperatura media, de forma que la temperatura de la muestra y de la referencia aumenta a una velocidad predeterminada; mientras que el segundo bucle tiene como función asegurar que si se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a un proceso físico o químico en la muestra), se modifique la potencia de entrada a fin de anular dicha diferencia. De este modo la temperatura de los portaceldas se mantiene igual mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora. La señal producida, proporcional a la diferencia del calor de entrada a la muestra y a la referencia, se envía al registrador [38]. En la figura 2 se muestra un esquema de los bucles de control del DSC y el diseño de los portaceldas. Donde M y R representan el portaceldas de la muestra y el de la referencia respectivamente, 1 es la resistencia que controla la temperatura media y 2 es la resistencia que realiza la función compensadora.

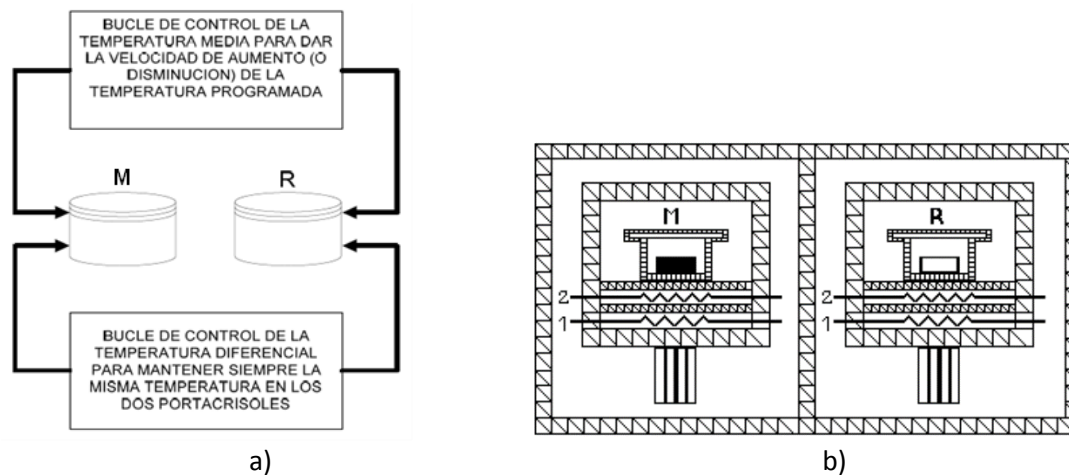


Figura 2. a) Representación esquemática de los bucles de control del DSC.

b) Diseño de los portaceldas del DSC.

2.2.1. Calibración

La calibración es el proceso mediante el cual se mide una magnitud física concreta (p. ej., masa, volumen, temperatura, corriente eléctrica, etc.) correspondiente a una cantidad indicada en la escala del instrumento. En los análisis químicos se debe medir la respuesta del procedimiento analítico en función de cantidades conocidas de patrones o estándares [39].

Previo a cualquier experimento, el calorímetro diferencial de barrido se calibra en condiciones similares a las que será utilizado, esto se hace para obtener resultados exactos y precisos y eliminar errores sistemáticos. Esta calibración consiste en determinar una constante de calibración [38], la cual depende de la geometría y conductividad térmica del portamuestras, la temperatura y la presión.

Puesto que el proceso de calibración se realiza empleando patrones de referencia, la calibración del DSC no es la excepción; para esto, como estándares primarios se utilizan metales de alta pureza con entalpías de fusión perfectamente conocidas, por ejemplo, indio, estaño o plomo. La elección del material de referencia depende del intervalo de temperatura en el cual se trabaje.

El cálculo de la constante de calibración k se realiza mediante la ecuación (1) donde A_c es el área bajo la curva, m es la masa del material empleado, $\Delta_{fus}H$ es la entalpía de fusión del material de referencia cuyo valor es conocido.

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

El área bajo la curva se obtiene a partir del termograma de fusión del material de referencia, similar al presentado en la figura 3. En ésta se muestra un pico de fusión donde el área bajo la curva ABC es proporcional a la entalpía de fusión dado que $\int dH = \Delta_{fus}H \propto A_c$.

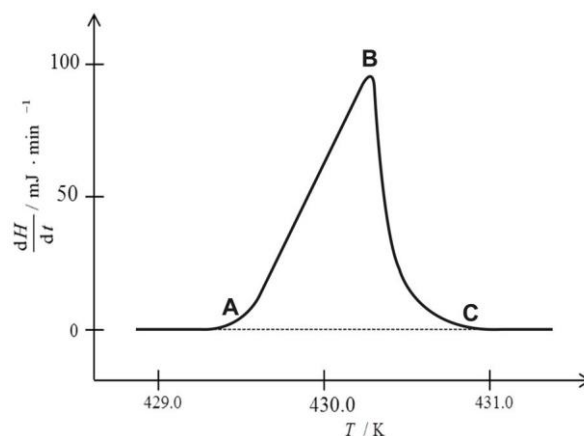


Figura 3. Termograma de fusión de un material de referencia.

Una vez obtenida la constante de calibración, se pueden determinar valores de entalpía de fusión para otras sustancias [38], mediante el despeje correspondiente en la ecuación (1), dado que se conocen los demás parámetros.

2.2.2. Determinación de pureza por DSC

La obtención experimental de propiedades termodinámicas de manera exacta y precisa, tales como energías de combustión y entalpías de formación, requiere que la pureza de los compuestos a analizar sea lo más elevada posible para tener la certeza de que los datos obtenidos corresponden únicamente al compuesto de interés. Por calorimetría diferencial de barrido es posible determinar la pureza de las muestras que funden sin que experimenten descomposición, el método es capaz de detectar impurezas del orden de 0.01% molar [38].

La medida de la disminución de la temperatura de congelación de una muestra se utiliza a menudo para determinar su pureza. El fundamento teórico para la determinación de pureza por DSC se basa en la termodinámica de sistemas de dos componentes. La teoría más simple y más ampliamente utilizada presupone una mezcla eutéctica de comportamiento ideal, donde la presencia de una impureza en la muestra (el disolvente), generalmente ocasiona que disminuya la

temperatura de congelación del disolvente y también amplía el intervalo de fusión, dando como resultado un pico de fusión más amplio [40, 41].

Considerando un sistema formado por las sustancias 1 y 2, miscibles en todas proporciones en la fase líquida y completamente inmiscibles en la fase sólida, donde el componente 1 será el disolvente puro y el componente 2 la impureza; la fracción molar x de un componente (siendo en este caso el componente puro) puede ser calculada mediante la expresión [41]:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

donde $\Delta_{\text{fus}}H$ es la entalpía de fusión molar estándar del disolvente puro, asumiendo que es independiente de la temperatura sobre el intervalo de interés, R es la constante universal de los gases y T_0 es la temperatura de fusión del componente puro.

Escribiendo la ecuación (2) en términos de la fracción molar de la impureza y considerando que la solución es lo suficientemente diluida entonces $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$; como $T \approx T_0$ dado que se considera una disolución diluida ideal, la ecuación (2) se transforma en:

$$x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left(\frac{T_0 - T}{T_0^2} \right) \quad (3)$$

La expresión (3) es conocida como ecuación de van't Hoff, la cual relaciona la disminución de la temperatura de fusión del componente impuro con la cantidad de impureza involucrada. Esta ecuación es aplicable sólo cuando la cantidad de impureza es menor al 3 % ($x_2 < 0.03$); es decir, en el extremo de la curva del líquido PQ, de un diagrama de fases eutéctico simple, mostrado en una escala ampliada en la figura 4 [40].

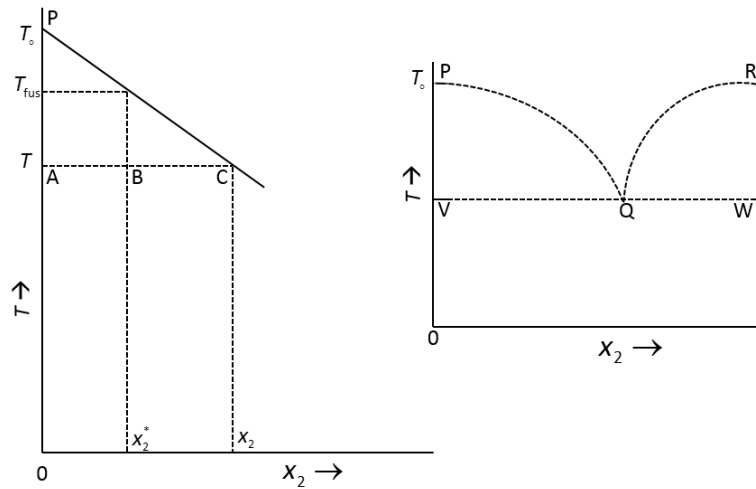


Figura 4. Región de baja concentración de un diagrama de fases eutéctico simple. Por la regla de la palanca: $BC/AB = n_{\text{sólido}}/n_{\text{líquido}}$. C es la composición de la muestra fundida en el equilibrio con el sólido puro a T . Aquí $x_2 > x_2^*$. La fracción de la muestra fundida es $F = n_1/(n_s + n_l) = AB/(BC + AB) = AB/AC = x_2^*/x_2$.

De la figura 4, sólo cuando la muestra está completamente fundida, a $T > T_{\text{fus}}$, la fracción molar de impureza en el líquido, x_2 , es la misma que en la muestra original, x_2^* . El valor x_2^* es el valor mínimo que alcanza x_2 . A $T < T_{\text{fus}}$, cuando la fracción de la muestra que ha fundido, F , es menor que la unidad, $x_2 > x_2^*$. Suponiendo un segmento inicial lineal de la curva de líquido, PQ , y usando la ecuación (3) se obtiene la ecuación (4).

$$F = \frac{x_2^*}{x_2} = \frac{T_0 - T_{\text{fus}}}{T_0 - T} = \frac{x_2^* R T_0^2}{\Delta_{\text{fus}} H (T_0 - T)} \quad (4)$$

Reordenando términos se obtiene:

$$T = T_0 - \left[\frac{x_2^* R T_0^2}{\Delta_{\text{fus}} H} \right] \frac{1}{F} \quad (5)$$

De la ecuación (5) se puede ver que si se grafica T contra $1/F$ se obtiene una línea recta, y a partir de la pendiente (término entre corchetes) se puede determinar la cantidad de la impureza dado que el resto de los términos son conocidos.

2.2.3. Determinación de capacidad calorífica por DSC

La capacidad calorífica a presión constante se define como la cantidad de energía requerida para elevar la temperatura de una sustancia en una cantidad diferencial [42, 43]:

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{q_p}{\Delta T} \right) = C_p(P, T) \quad (6)$$

De acuerdo con esta definición, la capacidad calorífica es una cantidad extensiva, proporcional a la masa de sustancia presente. Por costumbre, la capacidad calorífica es referida a una cantidad específica de un material, generalmente el mol, en cuyo caso se conoce como capacidad calorífica molar ($C_{p,m}$); si esta cantidad es expresada en unidades de masa entonces se denomina capacidad calorífica específica (c_p) [44].

Ésta es una de las propiedades más importantes de los materiales y no hay otro método, como la calorimetría diferencial de barrido, que suministre la capacidad calorífica en función de la temperatura tan rápidamente y que cubra un amplio intervalo de temperaturas con suficiente precisión y exactitud. El conocimiento de la capacidad calorífica de un material como una función de la temperatura es la base para la determinación de cualquier cantidad termodinámica [41].

Cuando un material es sometido a un aumento progresivo y lineal de temperatura, la velocidad de flujo de calor a la muestra es proporcional a la capacidad calorífica en cada instante. Observando esta velocidad de flujo de calor en función de la temperatura y comparándola con una sustancia de referencia en las mismas condiciones de trabajo, se puede obtener la capacidad calorífica en función de la temperatura [38, 45].

Este método de determinación de la capacidad calorífica se conoce como método de comparación o de los tres pasos [46, 47], en el cual se obtienen tres líneas experimentales independientes como se describe a continuación.

Se llevan a cabo tres experimentos bajo las mismas condiciones, esto es, con la misma velocidad de calentamiento, en el mismo intervalo de temperatura, utilizando la misma celda de muestra y de referencia y manteniendo la celda de referencia vacía. En el primero se colocan

celdas vacías en los portaceldas de muestra y referencia, y se registra la línea base. Se repite el procedimiento colocando una cantidad del compuesto de estudio en la celda de muestra y se obtiene la línea de muestra. Se obtiene un registro de dH/dt contra tiempo, donde la diferencia entre ambas líneas se debe a la absorción de calor por la muestra, con esto se puede determinar la capacidad calorífica a partir de la ecuación:

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (7)$$

donde dH/dt es la velocidad de flujo de calor, m es la masa de la muestra, C_p es la capacidad calorífica de la muestra y dT/dt es la velocidad de calentamiento programada.

La ecuación (7) puede ser utilizada para obtener la C_p directamente; sin embargo, cualquier error cometido al leer el dato de velocidad de flujo de calor o de velocidad de calentamiento programada, afectaría la exactitud del resultado. Para reducir estos errores se realiza un tercer calentamiento, en el cual, se coloca un material de referencia en la celda de la muestra, generalmente zafiro sintético, cuya capacidad calorífica es perfectamente conocida en un amplio intervalo de temperatura, obteniendo la línea de referencia.

Al final de un experimento se obtiene un gráfico similar al mostrado en la figura 5, el cual muestra el método de comparación.

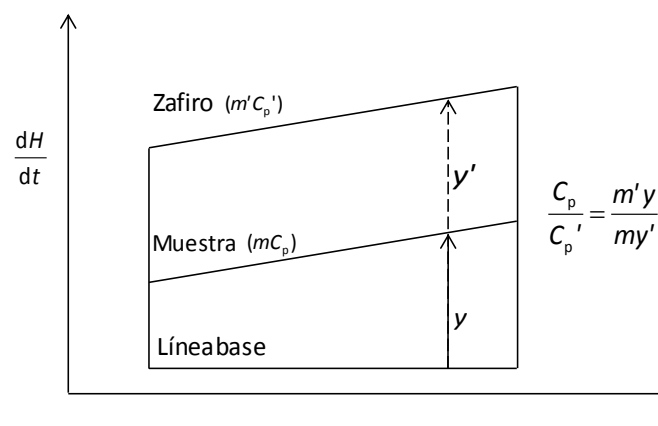


Figura 5. Representación del método de comparación para la determinación de C_p .

De este modo se requieren solamente dos desplazamientos de la señal de las ordenadas a la misma temperatura, y e y' en la figura 5, para dar una relación de los valores de C_p de la muestra y del zafiro.

En el termograma mostrado en la figura 5 se cumplen las siguientes ecuaciones a cualquier temperatura [46, 47]:

$$Ky = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

$$Ky' = m'C_p' \frac{dT}{dt} \quad (9)$$

donde y e y' corresponden a las distancias que hay entre la línea base con la muestra y con la referencia respectivamente, a una misma temperatura; m' y C_p' son la masa y la capacidad calorífica de la referencia; m y C_p son la masa y la capacidad calorífica de la muestra y K es el factor de calibración de la línea base. Dividiendo ambas ecuaciones y arreglando términos se obtiene la expresión:

$$C_p = \left[\frac{m' \cdot y}{m \cdot y'} \right] C_p' \quad (10)$$

Por lo tanto, el cálculo de la capacidad calorífica solamente requiere de la comparación de las ordenadas entre las líneas obtenidas a una misma temperatura.

2.3. Calorimetría de combustión

El término calorimetría de combustión se refiere a la medida del calor de la reacción en la cual el esqueleto de carbono de un compuesto se rompe completamente cuando el compuesto se quema en presencia de oxígeno. Éste es el método experimental más empleado para la determinación de energías de combustión de compuestos orgánicos y organometálicos, además representa un método indirecto en la determinación de entalpías de formación [48]. Esta técnica consiste en quemar una sustancia dentro de una bomba de combustión con un exceso de oxígeno

y medir la energía liberada por la reacción respectiva a través de incrementos de temperatura de un fluido térmico que rodea a la bomba.

En un experimento de combustión, la reacción de combustión se lleva a cabo bajo condiciones bien definidas y se determina el cambio en la energía que acompaña a la reacción. La energía de combustión estándar ($\Delta_c U^\circ$) se define como la energía necesaria para oxidar por completo un mol de compuesto con una cantidad estequiométrica de oxígeno en condiciones estándar y a una temperatura determinada (usualmente de 298.15 K), tanto para reactivos como para productos. Por lo que se deben realizar algunos cálculos para obtener este cambio de energía en condiciones estándar para cada uno de los reactivos y productos en su estado estable a la temperatura de referencia.

En termodinámica el estado estándar de un sólido, líquido o gas puro se define como el estado correspondiente a una presión $p = 0.1$ MPa y a una temperatura determinada, siendo ésta la temperatura de interés. En el caso de los gases, estos deben comportarse idealmente [5].

Asimismo, mediante la combinación de valores de entalpías de formación de reactivos y productos y a partir de los datos obtenidos experimentalmente se pueden calcular entalpías de combustión ($\Delta_c H^\circ$) y de formación ($\Delta_f H^\circ$) en condiciones estándar para cualquier reacción química posible.

“Los dispositivos utilizados para la determinación cuantitativa de los efectos del calor son los llamados calorímetros” [8]. Un calorímetro de combustión es el instrumento empleado para determinar la energía de la reacción de combustión de una sustancia. Las muestras se queman en un recipiente de reacción cerrado, conocido como bomba calorimétrica, en una atmósfera de oxígeno a una presión de 3.0 MPa, para obtener una reacción completa. La bomba se encuentra dentro del calorímetro que es generalmente una cubeta llena de agua.

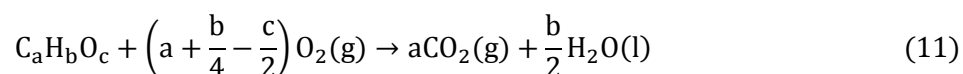
Actualmente existen diversos tipos de calorímetros para realizar este tipo de estudios [49, 50], tales como los calorímetros de flama, los calorímetros de conducción de calor, donde el calor liberado por una reacción de combustión se transfiere cuantitativamente desde el recipiente de medición hacia los alrededores (bloque de metal) a través de una pared termopila [51, 52]. La

mayoría de los calorímetros de combustión utilizados son de tipo isoperibólico, lo que significa que el calorímetro está rodeado por una chaqueta que se mantiene a temperatura constante, generalmente mayor a la del calorímetro y cercana a 298.15 K. Este último es el tipo de calorímetro utilizado durante el desarrollo del presente trabajo.

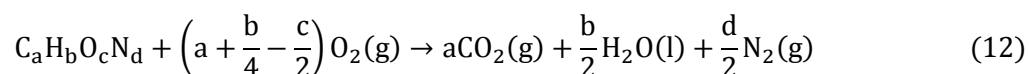
El sistema calorimétrico es la combinación de la bomba, la cubeta llena de agua y equipo auxiliar que incluye un termistor, agitador y resistencia. El intercambio de calor entre el sistema y los alrededores (chaqueta calorimétrica) depende de la diferencia de temperatura entre éstos y debido a que la temperatura de los alrededores es constante, el flujo de energía en forma de calor es función de la temperatura del sistema. Si dicha transferencia de energía se termina, la temperatura del sistema se aproxima a la de los alrededores.

2.3.1. Calorímetro de combustión de bomba estática

Numerosos investigadores [48] han demostrado que el calorímetro de bomba estática es un instrumento adecuado para la aplicación a compuestos que contienen los elementos C, H y O, ya que en un experimento bien diseñado, la conversión casi cuantitativa del compuesto en dióxido de carbono y agua se lleva a cabo de acuerdo con la ecuación:



Asimismo, para compuestos que contienen átomos de C, H, O y N, el calorímetro de bomba estática es también una técnica satisfactoria, a pesar de que la estequiometría del proceso de combustión es más compleja:



El trabajo experimental se desarrolló en un calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática, el cual fue rediseñado en el Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de

Ciencias Químicas de la BUAP [53] y calibrado en este trabajo. La figura 6 muestra un esquema de este equipo.

El calorímetro consta de una bomba de combustión Parr modelo 1108, fabricada de acero inoxidable con un volumen interno de 0.345 dm³ que se cierra herméticamente. Cuenta con una cubeta de latón con recubrimiento de cromo y capacidad de 3 dm³, donde se coloca la bomba. La cubeta se introduce en una chaqueta metálica, la cual se encuentra rodeada por un baño de agua, un recubrimiento de poliuretano y una caja de madera, lo que permite mantenerla aislada del exterior y a una temperatura constante. La chaqueta calorimétrica se mantiene a una temperatura constante empleando un recirculador marca Lauda RC 20 CS (precisión 0.01 K). El sistema se cierra con una tapa sobre la cual se encuentra un agitador que permite homogenizar la temperatura del agua de la cubeta, una resistencia eléctrica para el caso en que se necesite aumentar la temperatura del agua y las conexiones necesarias para llevar a cabo la ignición. La energía necesaria para iniciar el proceso de combustión es suministrada por una unidad de ignición Parr 2901.

El monitoreo de la temperatura del agua de la cubeta se lleva a cabo con un termistor Hart Scientific modelo 5610, el cual está conectado a un multímetro digital HP modelo 34420A (sensibilidad 10⁻⁶ kΩ) que realiza mediciones de resistencia, las cuales son convertidas a valores de temperatura mediante la ecuación:

$$\frac{1}{T} = A_0 + A_1 \ln R + A_2 \ln R^2 + A_3 \ln R^3 \quad (13)$$

donde T es temperatura en Kelvin, R es la resistencia en Ohms y $A_0 = 1.1470783 \times 10^{-3}$, $A_1 = 2.0286776 \times 10^{-4}$, $A_2 = 3.922035 \times 10^{-6}$ y $A_3 = 7.8191371 \times 10^{-9}$ [54].

Por último, el multímetro está conectado a una computadora, cargada con el software adecuado, que permite registrar de manera automática la adquisición de datos.

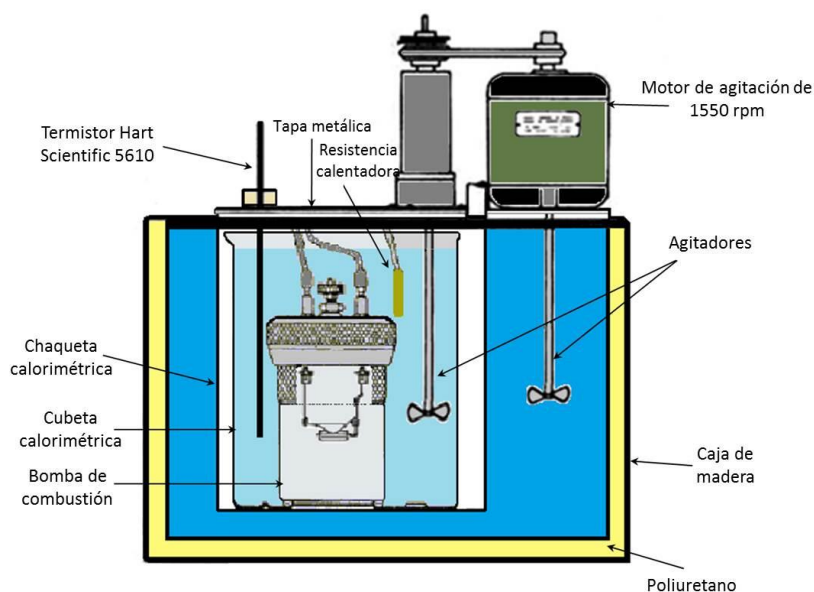


Figura 6. Esquema del calorímetro de combustión de bomba estática.

2.3.2. Calibración del calorímetro de combustión

Como ya se ha mencionado, la calibración es el proceso de relacionar los valores obtenidos por un instrumento de medición con la medida correspondiente de un patrón de referencia. Antes de utilizar un instrumento analítico es necesario realizar este procedimiento para validar el método empleado, eliminar errores sistemáticos y así asegurar que las mediciones obtenidas son precisas y exactas.

La calibración de un calorímetro de combustión consiste en obtener un valor conocido como equivalente calorimétrico $\epsilon(\text{calor})$, que representa la capacidad calorífica del calorímetro y se define como la cantidad de energía requerida para elevar en un grado la temperatura del calorímetro.

La manera más precisa de determinar el equivalente calorimétrico consiste en la transferencia de una determinada cantidad de energía eléctrica a través de una resistencia eléctrica (calefactor) colocada en la misma posición que el crisol de combustión. Sin embargo, debido a que la mayoría de los calorímetros utilizados son de tipo isoperibólico y no están

equipados para la calibración eléctrica, se emplea un material de referencia cuya energía de combustión certificada en atmósfera de oxígeno haya sido medida en un calorímetro calibrado eléctricamente [4].

Por lo tanto, para la calibración de un calorímetro isoperibólico de combustión se emplean patrones que se someten a las mismas condiciones experimentales a las cuales se someterá la muestra. De esta forma se hará el proceso de medición para generar una respuesta de medida, misma que ya está bien establecida a través de una institución certificadora de estándares [55].

Para la calibración del calorímetro isoperibólico de bomba estática, se emplea ácido benzoico estándar (Reference Standard Material 39j) certificado por el National Institute of Standards and Technology (NIST) con una energía de combustión reportada de $\Delta_c u^\circ = -(26434 \pm 3)$ J·g⁻¹.

Este valor certificado de energía de combustión se obtiene bajo las siguientes condiciones certificadas por el NIST [56]:

- a) La reacción de combustión es referida a 25 °C.
- b) La muestra es quemada en una bomba a volumen constante en presencia de oxígeno puro a una presión inicial de 3.0 MPa a 25 °C.
- c) La masa de muestra a quemar expresada en gramos es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en litros.
- d) La masa de agua expresada en gramos colocada en la bomba antes de la combustión es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en litros.

El valor del equivalente calorimétrico se obtiene a partir de la ecuación:

$$\varepsilon(\text{calor}) \cdot (-\Delta T_c) = \Delta U_{IBP} - \varepsilon_i(\text{cont}) \cdot (T_i - T_h) - \varepsilon_f(\text{cont}) \cdot (T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta U_{\text{ign}} \quad (14)$$

donde ΔT_c es el incremento de temperatura corregido, $\varepsilon_{i,f}(\text{cont})$ es la capacidad calorífica del contenido inicial y final de la bomba, respectivamente, T_i , T_f y T_h corresponden a las temperaturas inicial, final y de referencia respectivamente, ΔU_{ign} es la energía asociada al proceso de ignición y ΔU_{IBP} es la energía asociada al proceso isotérmico de la bomba dada por:

$$\Delta U_{IBP} = m_{\text{ácido benzoico}} \cdot \Delta_c u_{\text{ácido benzoico}} + m_{\text{algodón}} \cdot \Delta_c u_{\text{algodón}} \quad (15)$$

2.3.3. Resultados de un experimento de combustión

El calor liberado en la reacción de combustión produce un aumento de la temperatura del agua del interior del calorímetro, que se mide por medio de un termistor. Como resultado de los experimentos de combustión se obtienen gráficos de temperatura contra tiempo como el mostrado en la figura 7.

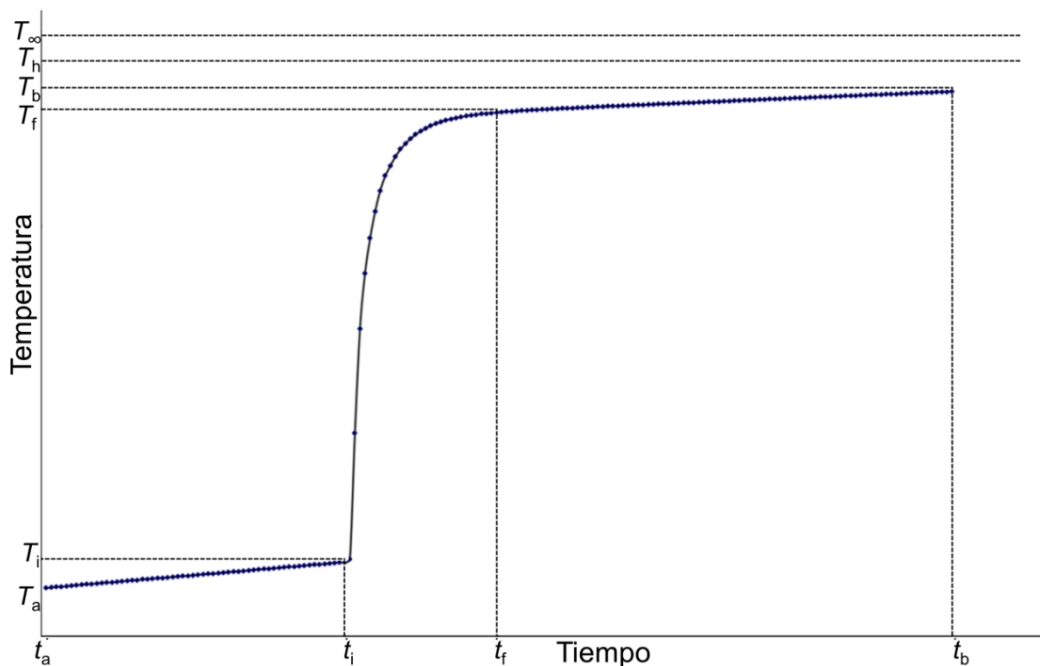


Figura 7. Gráfico característico obtenido a partir de un experimento de combustión. Donde T_a y t_a son la temperatura y el tiempo inicial del experimento; T_i y t_i , son la temperatura y el tiempo de inicio de la reacción de combustión; T_f y t_f , corresponden a la temperatura y el tiempo en el que termina la reacción; T_b y t_b , son la temperatura y el tiempo final del experimento; T_h , es la temperatura de la chaqueta y T_∞ , es la temperatura de convergencia.

La gráfica puede ser dividida en tres partes que corresponden a tres periodos distintos durante un experimento de combustión.

1. Periodo inicial. Comprendido entre t_a y t_i . En este periodo la temperatura aumenta de manera lenta y uniforme, esto se debe a que la temperatura de los alrededores es más alta que la del agua en la cubeta, esto se conoce como fuga térmica. También hay un incremento de la temperatura producido por la agitación y por el autocalentamiento del termistor.
2. Periodo principal. Una vez que se ha registrado un aumento regular de temperatura en el periodo inicial, se da ignición a la muestra en el tiempo t_i mediante una descarga eléctrica que pasa a través de un alambre de platino, éste enciende una mecha que por lo general es un hilo de algodón, y la temperatura se eleva rápidamente como resultado de la reacción de combustión. El período principal termina en t_f cuando el incremento de temperatura se vuelve de nueva cuenta lento y uniforme.
3. Periodo final. Se continúa con el registro de temperatura del calorímetro después de la ignición durante un período de aproximadamente 20 minutos y en el tiempo t_b finaliza el experimento. Los incrementos de temperatura registrados en esta parte se deben a las mismas causas que en el periodo inicial.

Como se ha mencionado, en el periodo principal, existe un aumento significativo de la temperatura que se debe básicamente al proceso de combustión del compuesto dentro de la bomba; sin embargo, se deben considerar además los factores involucrados en el aumento de la temperatura en los periodos inicial y final (agitación, fuga térmica y autocalentamiento del termistor). Debido a esto, es necesario realizar una corrección para obtener solamente el incremento de temperatura producido por la reacción de combustión conocido como incremento de temperatura corregido ΔT_c que se expresa por:

$$\Delta T_c = T_f - T_i - \Delta T_{\text{corr}} \quad (16)$$

donde T_i y T_f son la temperatura inicial y final del periodo principal respectivamente y se obtienen a partir del gráfico de combustión y ΔT_{corr} es la corrección de la temperatura.

Este incremento de temperatura corregido es calculado mediante el método de Regnault – Pfaundler [57] el cual se basa en la ley de enfriamiento de Newton. Este procedimiento ha sido descrito a detalle por Hubbard y Sunner [58, 59].

2.3.4. Corrección al estado estándar

Un experimento de combustión consiste de tres partes:

- a) Una parte calorimétrica donde se mide la energía producida por la combustión del compuesto bajo las condiciones experimentales de la bomba de combustión.
- b) Una parte química, donde el estado inicial y final de la reacción de combustión son caracterizados de manera precisa.
- c) Una parte en la cual se determina la energía de combustión en el estado estándar y a la temperatura de referencia a partir de los resultados obtenidos en las otras dos partes.

A partir de este valor y aplicando la ley de Hess, se puede calcular la entalpía de formación estándar en fase cristalina. Sin embargo, en la realidad, los experimentos de combustión no se realizan bajo condiciones estándar. Normalmente la combustión se lleva a cabo a una presión alta (3.04 MPa), en condiciones no isotérmicas y además existen materiales dentro de la bomba que también se inflaman durante la combustión por lo que cuando se quema una sustancia, la energía liberada puede diferir significativamente de la que se espera para la reacción de combustión en condiciones estándar. Asimismo, las propiedades termoquímicas reportadas en la literatura están dadas basándose en procesos de combustión idealizados; es decir, los reactivos y productos se encuentran en su estado estándar y a una temperatura de 298.15 K.

Este problema fue estudiado por Washburn en 1933 [60], él propuso las correcciones que deben aplicarse a los datos calorimétricos con el fin de obtener los valores asociados a los cambios de energía en condiciones estándar.

Los primeros cálculos de Washburn fueron hechos para compuestos que solamente contienen carbono, oxígeno e hidrógeno ($C_aH_bO_c$); sin embargo, tiempo después estas

correcciones fueron aplicadas por Prosen [61] a compuestos de fórmula general $C_aH_bO_cN_d$, y por Hubbard y colaboradores [62] a compuestos con fórmula general $C_aH_bO_cS_d$; asimismo, se han calculado estas correcciones para compuestos que contengan halógenos en su fórmula general [58, 63].

Estos cálculos generalmente conocidos como Correcciones de Washburn, consisten en una serie de 100 pasos que se componen con los datos de entrada como valores experimentales, pesos moleculares, constantes físicas, cantidades auxiliares de energía, etc., necesarias para obtener la energía de combustión estándar. Del paso 1 al 67 se describen los estados inicial y final del proceso isotérmico de la bomba; del 68 al 80 los factores energéticos y los datos calorimétricos y del paso 81 al 100 se describen los cambios en la energía interna del proceso [58].

Los procesos físicos que consideran estas correcciones son los siguientes [48]:

1. La compresión de las fases condensadas. La sustancia, materiales auxiliares y el agua presentes inicialmente en la bomba, y la fase acuosa al final, están bajo una presión superior a 1 MPa por lo que se requiere una corrección para la energía almacenada en estas especies.

2. La compresión de la fase gaseosa. Debido a que ni el estado gaseoso inicial ni el estado gaseoso final en la bomba se encuentran a presiones muy bajas, se requiere una corrección que considere la no idealidad de los gases.

3. Solución de los gases en la fase acuosa. En el estado inicial parte del oxígeno se disuelve en el agua colocada en la bomba, mientras que en el estado final una parte del gas se disuelve en la fase acuosa, por lo cual es necesaria una corrección para la disolución de los gases.

4. La vaporización del agua. Inicialmente cuando el agua se coloca en la bomba, el interior de ésta se satura con vapor de agua y permanece así durante todo el experimento. La concentración de vapor de agua puede cambiar entre las etapas inicial y final. Las correcciones necesarias requieren un conocimiento de la entalpía de vaporización del agua a 25 °C y de la cantidad de agua (en moles) presente en los estados inicial y final.

5. La dilución de la fase acuosa. La energía de formación de la fase acuosa final dependerá de su concentración. Debido a que es imposible obtener la misma concentración final en cada experimento, se realiza una corrección para la dilución de la fase acuosa final a una concentración de referencia, por ejemplo, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 115\text{H}_2\text{O}$ para el caso de combustión de compuestos que contiene azufre.

6. Reacción no isotérmica. Es necesario corregir la energía de combustión obtenida a la temperatura T_i ($\Delta_c U_{T_i}^\circ$), a 298.15 K mediante la ecuación:

$$\Delta_c U_{T_i}^\circ = -C_{p,\text{inicial}} \cdot (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) + \Delta C_v \cdot (298.15 - T_{\text{final}}) \quad (17)$$

El cálculo del término ΔC_v requiere el conocimiento de las capacidades caloríficas a volumen constante de las sustancias a ser quemadas, del agua colocada en la bomba, del oxígeno, de la mezcla de gas producido y de la solución acuosa final.

Debido a que la energía de combustión es una función de estado, sólo se requiere el conocimiento preciso de los estados inicial y final para realizar el cálculo de ésta en condiciones estándar. Por lo tanto, se pueden trazar rutas teóricas que permitan obtener el valor deseado.

El cálculo de la energía de combustión estándar se realiza a través de la ruta mostrada en la figura 8. En esta figura se observa que el cálculo de la energía de combustión estándar ($\Delta_c U^\circ$) se puede realizar a partir de la ecuación (18) siguiendo la ruta en color rojo:

$$\Delta_c U^\circ = \Delta_i U_\Sigma + \Delta_f U_\Sigma + \Delta U_{\text{IBP}} \quad (18)$$

donde $\Delta_i U_\Sigma$ y $\Delta_f U_\Sigma$ son las variaciones energéticas correspondientes a las correcciones en los estados inicial y final, respectivamente (correcciones de Washburn). ΔU_{IBP} es la energía del proceso de combustión en condiciones isotérmicas a $T = 298.15$ K.

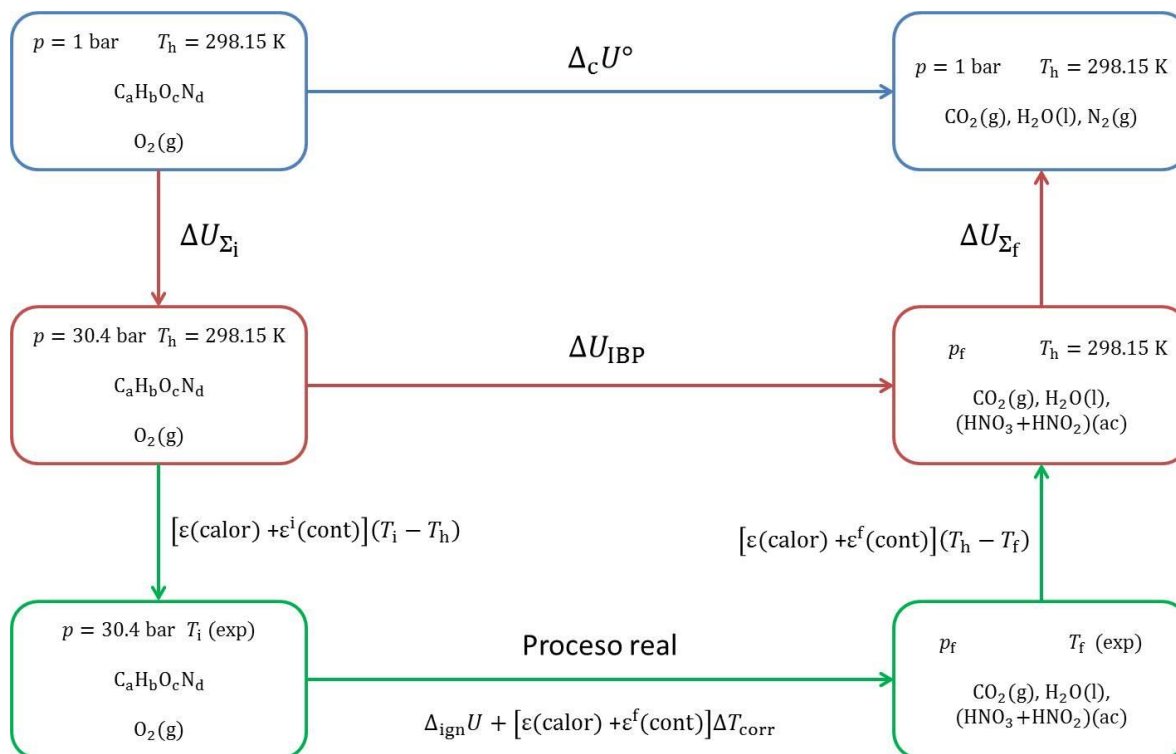


Figura 8. Rutas empleadas en el cálculo de $\Delta_c U^\circ$.

Por otro lado, debido a que para el cálculo de la energía de combustión en condiciones estándar se necesita que reactivos y productos se encuentren a la misma temperatura, el cálculo del término ΔU_{IBP} en la ecuación (18) se obtiene a partir de la ecuación (19), siguiendo la ruta verde trazada en la figura 8:

$$\Delta U_{IBP} = \varepsilon(\text{calor}) \cdot (-\Delta T_c) + \varepsilon_i(\text{cont}) \cdot (T_i - T_h) + \varepsilon_f(\text{cont}) \cdot (T_h - T_f + \Delta T_{corr}) + \Delta U_{ign} \quad (19)$$

donde $\varepsilon(\text{calor})$ es el equivalente calorimétrico, $\varepsilon_i(\text{cont})$ y $\varepsilon_f(\text{cont})$ son los equivalentes energéticos del contenido de la bomba en el estado inicial y final del proceso de combustión respectivamente, T_i y T_f son las temperaturas inicial y final del experimento de combustión respectivamente, T_h es la temperatura de referencia a 298.15 K, ΔT_{corr} es el término de corrección al incremento de la temperatura, ΔT_c es el incremento de temperatura corregido y ΔU_{ign} es la energía de ignición suministrada para iniciar la combustión del compuesto.

La aplicación de las ecuaciones (18) y (19) siguiendo la ruta trazada en la figura 8 permiten conocer la energía de combustión en condiciones estándar a la temperatura de 298.15 K.

Una vez que se ha calculado la energía de combustión en condiciones estándar, es posible derivar la entalpía de combustión estándar aplicando la ecuación (20), la cual se deriva de la primera ley de la Termodinámica.

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT \quad (20)$$

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura igual a 298.15 K y Δn es la variación de los coeficientes estequiométricos de las especies en fase gaseosa que intervienen en la reacción de combustión idealizada y se obtiene a partir de la ecuación siguiente [5]:

$$\Delta n = \sum_{i=1}^n v_i(\text{gas}) \quad (21)$$

donde v_i corresponde a los coeficientes estequiométricos de la ecuación química, positivos para productos y negativos para los reactivos.

Finalmente, a partir de la entalpía de combustión estándar se puede calcular la entalpía de formación estándar en fase condensada, la cual se define como la energía necesaria para formar un mol de compuesto a partir de los elementos que lo constituyen en condiciones estándar.

La combinación de las ecuaciones estequiométricas y los valores de entalpías de varias reacciones permiten obtener el valor de la entalpía de una reacción dada; esta propiedad aditiva de los valores de ΔH se conoce como ley de Hess. Su validez se fundamenta en el hecho de que H es una función de estado, por lo que ΔH° es independiente del camino usado para transformar los reactivos en productos [5]. Haciendo uso de la ley de Hess expresada en la ecuación (22), se obtiene la entalpía de formación estándar del compuesto de interés a partir de la reacción de combustión idealizada y sus respectivos valores de entalpías.

$$\Delta_c H^\circ = \sum_{i=1}^n v_i \Delta_f H^\circ(\text{productos}) - \sum_{j=1}^n v_j \Delta_f H^\circ(\text{reactivos}) \quad (22)$$

2.4. Técnica de efusión de Knudsen

El reporte de las propiedades termoquímicas de moléculas orgánicas generalmente se realiza en fase gaseosa, esto con el fin de estudiar las estabilidades intrínsecas de éstas, sin la presencia de alguna red cristalina, interacciones intermoleculares o fuerzas de solvatación. Por lo tanto, la determinación de la entalpía de vaporización o la entalpía de sublimación es un paso esencial en la obtención de la entalpía de formación en fase gaseosa. Asimismo, las entalpías de sublimación también son útiles para estudios de empaquetamiento molecular en la fase sólida y de polimorfismo; las entalpías de vaporización proporcionan información sobre las interacciones intermoleculares en la fase líquida.

En la actualidad existen diversas técnicas para medir entalpías de cambio de fase, éstas se pueden clasificar en dos grupos: métodos directos y métodos indirectos.

Métodos directos o calorimétricos. Estos métodos se basan en la medición directa de la energía requerida para que una cantidad de sustancia pase de la fase sólida a la fase gaseosa, entre estas técnicas se encuentra la microcalorimetría de gota y la calorimetría diferencial de barrido [64].

Métodos indirectos. Estos son los métodos más empleados en la determinación de entalpías de sublimación, por ejemplo, efusión de Knudsen, oscilador de cristal de cuarzo, efusión torsión, entre otros [64]. Consisten en medir una propiedad que sea directamente proporcional a la presión de vapor del sólido, y mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron obtener la entalpía de sublimación dada por:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{tr}H_m}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_{tr}H_m}{R} \quad (23)$$

donde $d(1/T) = -(1/T^2)dT$, $\Delta_{tr}H_m$ es la entalpía molar de cambio de fase donde una de las fases es vapor y se comporta idealmente, R es la constante universal de los gases. Esta ecuación relaciona la presión de vapor de una sustancia con la temperatura en el equilibrio entre una fase condensada y su vapor.

En la determinación de las entalpías de sublimación, la técnica de efusión de Knudsen es uno de los métodos indirectos más ampliamente utilizados para la medición de presiones de vapor de compuestos orgánicos cristalinos con presiones inferiores a 1 Pa [65-68]. Esta técnica se basa en la Teoría Cinética de los Gases, de la cual Knudsen propuso una expresión para el flujo isotérmico de vapor a través de un orificio. El escape de un gas a través de un agujero pequeño se denomina efusión, y la velocidad de efusión es proporcional a $M^{-1/2}$ [69].

En un experimento típico de efusión, la muestra cristalina se coloca en el fondo de una celda cilíndrica manteniendo la temperatura constante, el vapor (que se supone está en equilibrio con la fase cristalina) pasa a través de un pequeño orificio situado en la tapa de la celda. A la temperatura T , la masa m de la muestra que se sublimó de la celda de efusión, durante el período de tiempo t , se relaciona con la presión de vapor del compuesto cristalino mediante la ecuación [70]:

$$p = \frac{1}{A_0 w_0} \left(\frac{dm}{dt} \right) \cdot \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (24)$$

donde M es la masa molar del compuesto en fase gaseosa, R es la constante universal de los gases, T la temperatura absoluta, dm/dt es la velocidad de pérdida de masa, A_0 es el área del orificio de efusión y w_0 es el factor de probabilidad de transmisión de Clausing [71] el cual se calcula a partir de la ecuación (25), donde l es la longitud y r es el radio del orificio de efusión.

$$w_0 = \frac{1}{1 + (3l/8r)} \quad (25)$$

Reordenando la ecuación (24), agrupando términos variables y constantes se llega a la ecuación:

$$p = v \cdot a \quad (26)$$

donde: $v = T^{1/2} \cdot \left(\frac{dm}{dt} \right)$ y $a = \frac{1}{A_0 w_0} \cdot \left(\frac{2\pi R}{M} \right)^{1/2}$

Sustituyendo la ecuación (26) en la ecuación de Clausius-Clapeyron (23) y resolviendo la ecuación diferencial, se obtiene:

$$\ln v = b - \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (27)$$

De la ecuación (27) se observa que al graficar $\ln v$ en función de $1/T$ se obtiene la gráfica de una línea recta, donde a partir de la pendiente es posible obtener la entalpía de sublimación de una sustancia a una temperatura dada, y b corresponde a la ordenada en el origen e incluye todos los términos constantes. Por lo tanto, sólo se requiere conocer la velocidad de efusión a diferentes temperaturas para obtener la entalpía de sublimación.

Debido a que las propiedades termoquímicas se reportan a una temperatura de 298.15 K, el valor de la entalpía de sublimación calculado con la ecuación (27) a una temperatura media experimental debe corregirse a la temperatura de referencia. Para ello se emplea la ecuación de Kirchhoff (28), la cual, con el conocimiento de las capacidades caloríficas de las dos fases en un intervalo de temperatura de interés, permite conocer la dependencia de la entalpía con la temperatura.

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (28)$$

Expuesto lo anterior, para realizar la corrección de la entalpía de sublimación obtenida a una temperatura media experimental $\Delta_{\text{sub}}H_{T_{\text{med}}}$, a la entalpía de sublimación a la temperatura de referencia $\Delta_{\text{sub}}H_{298.15 \text{ K}}$ se utiliza la ecuación (29), donde $\Delta_s^g C_{p,m}$ corresponde a la diferencia entre las capacidades caloríficas molares de la fase sólida y de la fase gaseosa en el intervalo de temperatura comprendido entre T_{med} y 298.15 K.

$$\Delta_{\text{sub}}H_{298.15 \text{ K}}^{\circ} = \Delta_{\text{sub}}H_{T_{\text{med}}}^{\circ} + \Delta_s^g C_{p,m} \cdot (298.15 \text{ K} - T_{\text{med}}) \quad (29)$$

2.4.1. Equipo de efusión de Knudsen

El equipo de efusión de Knudsen utilizado en este trabajo se muestra de manera esquemática en la figura 9. Este equipo fue montado y calibrado en el Laboratorio de Termoquímica de la BUAP [72].

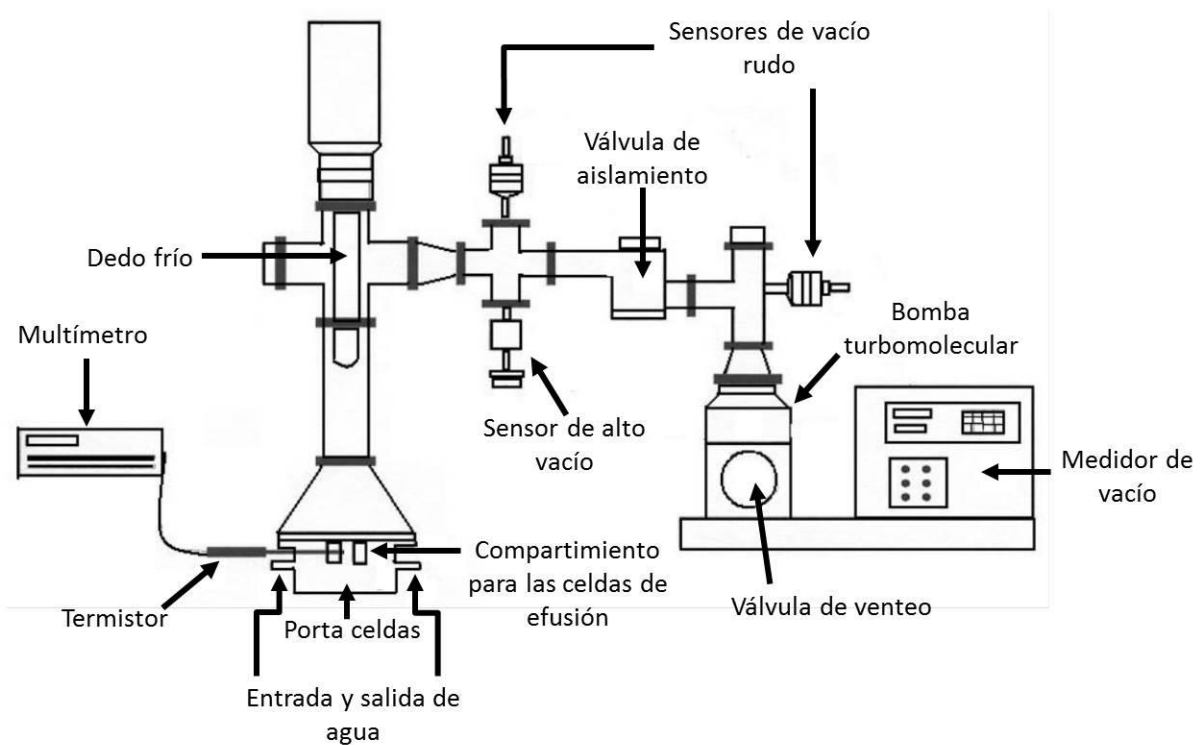


Figura 9. Esquema del equipo de efusión de Knudsen.

El sistema de efusión de Knudsen se compone de cuatro partes principales: las celdas de efusión, la cámara de sublimación, el control de temperatura y el sistema de bombeo para generar alto vacío. A continuación se describen de manera general las partes más importantes de este equipo.

Celdas de efusión. Recipientes cilíndricos con un volumen interno aproximadamente de 4.06 cm^3 , fabricados de aluminio para tener una buena conductividad térmica. El esquema de las celdas es mostrado en la figura 10, se puede ver que entre la tapa y el envase se coloca un disco de plata con un orificio en la parte central conocido como colimador, por el cual se realiza la efusión de la muestra; asimismo, se coloca un anillo de teflón debajo del disco de plata para asegurar un cierre perfecto.

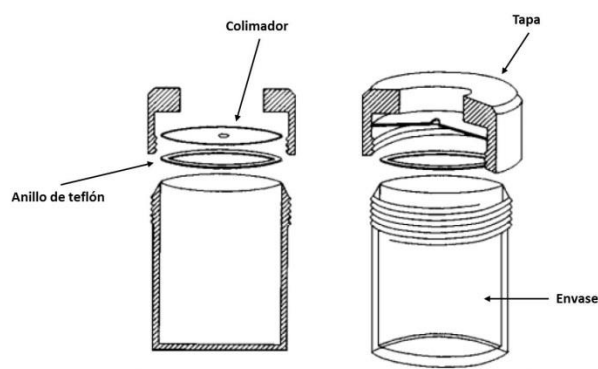


Figura 10. Celdas de efusión.

Se emplean cuatro celdas con colimadores de distintos tamaños con el fin de mostrar que las dimensiones de dichos orificios no afectan los resultados obtenidos. Las dimensiones de los orificios de efusión utilizados se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Dimensiones de los orificios de efusión.

Celda	1	2	3	4
Diámetro del orificio (mm)	0.489	0.835	0.842	1.420

Portaceldas. Consiste en un bloque de aluminio con los espacios adecuados para la colocación de las celdas. Presenta una serie de canales internos donde fluye el agua que permite mantener la temperatura constante en las celdas. El bloque se encuentra rodeado por una

cubierta de Nylamid que reduce al máximo la fuga térmica. La figura 11 muestra un esquema del portaceldas.

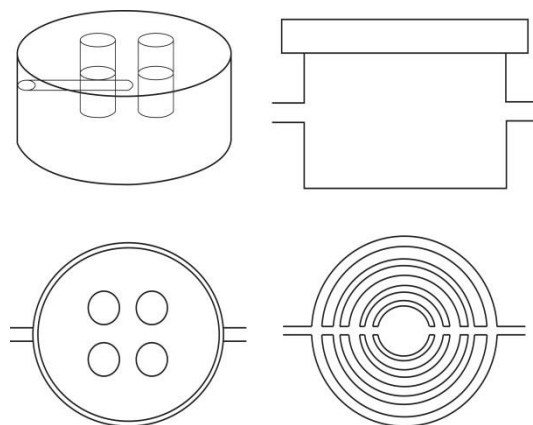


Figura 11. Portaceldas de efusión.

Control de temperatura. Los experimentos se realizan a temperatura constante, para esto se emplea un recirculador marca LAUDA modelo RK20 KS. La temperatura del portaceldas es monitoreada con un termistor marca Hart Scientific modelo A1143-01 calibrado en el intervalo de (273.15-373.15) K, el cual está conectado a un multímetro Agilent modelo 34420A con una resolución de 10^{-6} k Ω .

Cámara de sublimación. Corresponde al espacio formado a partir del tope del bloque de aluminio del portaceldas hasta la válvula de asilamiento mostrada en la figura 9. Consiste en una tubería ensamblada con piezas de acero inoxidable fabricadas por VARIAN. Todas las uniones entre las piezas de la cámara se realizan con o-rings y son comprimidos por medio de abrazaderas para asegurar su hermeticidad en alto vacío. La figura 12 muestra un esquema de la cámara de sublimación.

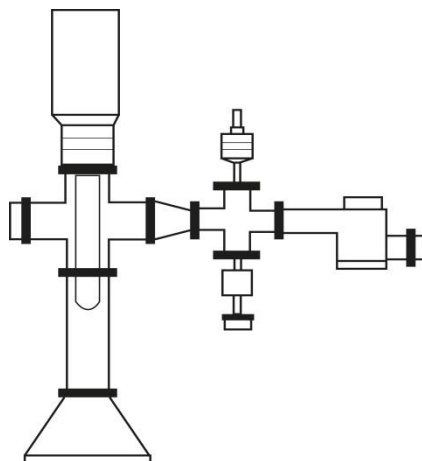


Figura 12. Cámara de sublimación.

Dewar tipo Dedo frío. Con el propósito de evitar la contaminación del sistema de bombeo, se utiliza un dispositivo construido de vidrio Pyrex el cual se coloca en la parte superior de la cámara de sublimación suspendido a una distancia de 15 cm del portaceldas, la parte superior del dedo consta de un vaso con doble pared y terminación en plata. El dedo se llena con nitrógeno líquido, lo que permite que todas las partículas sublimadas se condensen en él.

Sistema de bombeo. Genera el vacío necesario para tener una presión por debajo de la presión de vapor de las sustancias. Se compone por dos bombas de vacío, una bomba mecánica de paleta rotatoria marca VARIAN modelo DS102 que sirve de apoyo para el encendido de una bomba turbomolecular VARIAN modelo V70D con la cual se alcanza el alto vacío en el sistema, alrededor de 10^{-6} torr. Ambas bombas se operan mediante un controlador para sensores de vacío marca VARIAN modelo senTorr CC2C; el monitoreo del vacío de arranque del sistema provisto por la bomba mecánica se realiza mediante un par de sensores de vacío rudo tipo termopar que miden hasta un mínimo de 10^{-3} torr, mientras que el alto vacío es detectado con un sensor de alto vacío de tipo cátodo frío VARIAN modelo 525 que mide hasta 10^{-8} torr.

3. Desarrollo Experimental

3.1. Calorimetría diferencial de barrido

El análisis térmico por DSC para los compuestos en estudio se realizó en dos equipos. Los compuestos 2-oxazolidinona y 3-acetil-2-oxazolidinona se estudiaron en un DSC modelo 2010 TA Instruments (figura 13) ubicado en el Laboratorio de Termoquímica de la BUAP, mientras que las determinaciones de los compuestos 5-fenil-5-metil-2,4-imidazolidinediona y 5,5-difenil-2,4-imidazolidinediona se realizaron en un DSC 7 Perkin Elmer (figura 14) ubicado en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN.



Figura 13. DSC 2010 TA Instruments.



Figura 14. DSC 7 Perkin Elmer.

3.1.1. Determinación de la pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión

Los compuestos de estudio son productos comerciales adquiridos de ALDRICH, con una pureza marcada superior al 98% molar. Esta pureza fue corroborada por calorimetría diferencial de barrido utilizando la técnica de fusión fraccionada y aplicando la ecuación de van't Hoff (5); adicionalmente se determinó la temperatura de fusión y la entalpía de fusión de los compuestos. Previo a estas determinaciones, los equipos fueron calibrados con indio metálico como material de referencia, proceso que ya ha sido descrito anteriormente.

El procedimiento experimental es el siguiente:

1. Las celdas a utilizar deben estar perfectamente limpias y secas. Todos los experimentos se llevan a cabo empleando celdas de aluminio no-herméticas y bajo un flujo constante de nitrógeno de $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ en el DSC TA Instruments y de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ en el DSC Perkin Elmer.
2. En la celda de muestra se pesan entre 3 y 5 mg de compuesto, utilizando una microbalanza Mettler Toledo UMX2 con una precisión de $0.1 \mu\text{g}$.
3. La celda de muestra que contiene el compuesto y la de referencia que está vacía, se colocan en el portaceldas correspondiente del DSC y se cierra el equipo.
4. Se programa el equipo mediante el software correspondiente con el método de calentamiento deseado. La tabla 4 muestra los métodos de calentamiento empleados para el análisis de pureza de los compuestos de estudio.

Tabla 4. Métodos de calentamiento utilizados para la determinación de pureza en el DSC.

20	3A20	55IMD	5DIMD
$5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$
Desde T_{ambiente} hasta $110 \text{ }^\circ\text{C}$	Desde T_{ambiente} hasta $85 \text{ }^\circ\text{C}$	Desde $185 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $210 \text{ }^\circ\text{C}$	Desde $294 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $315 \text{ }^\circ\text{C}$

Una vez finalizado el experimento, se obtiene el termograma de fusión a partir del cual es posible conocer la pureza de la muestra, su temperatura y entalpía de fusión correspondiente.

3.1.2. Determinación de la capacidad calorífica

La determinación de la capacidad calorífica de los compuestos se realizó mediante el método de comparación [46, 47], en el cual se obtienen tres líneas experimentales independientes como se describe a continuación.

1. Línea base. Se colocan celdas vacías en los portaceldas de muestra y de referencia y se realiza el calentamiento.
2. Línea de referencia. En la celda de muestra se coloca zafiro sintético cuya masa y capacidad calorífica específica son perfectamente conocidas y se registra la señal.
3. Línea de muestra. Se obtiene colocando entre 5 y 10 mg del compuesto de estudio en la celda de muestra.

Los tres experimentos se realizan bajo las mismas condiciones:

- A una velocidad de calentamiento idéntica, en el mismo intervalo de temperatura.
- Empleando la misma celda para la muestra y para la referencia, manteniendo la celda de referencia vacía.
- Bajo un flujo de nitrógeno constante con el fin de crear una atmósfera inerte en la cámara de los portaceldas.

Con la finalidad de obtener la capacidad calorífica de los compuestos a 25 °C se realizan calentamientos que abarquen un intervalo de temperatura amplio, la obtención de cada una de las líneas se realizó empleando los métodos presentados en la tabla 5. Como se puede ver en esta tabla, en los métodos descritos se incluyen periodos isotérmicos al inicio y al término de cada calentamiento con el fin de estabilizar los puntos de equilibrio entre los experimentos.

Al finalizar el experimento, se obtiene un termograma similar al de la figura 5, donde a partir de las señales de la línea base, la línea de referencia y la de muestra, y empleando la ecuación (10) se obtiene la capacidad calorífica específica del compuesto a la temperatura de interés.

Tabla 5. Métodos de calentamiento empleados para la obtención de la capacidad calorífica.

Isoterma	Calentamiento	Isoterma
DSC TA Instrument 2010		
8 minutos a -10 °C	15 °C·min ⁻¹ hasta 60 °C	8 minutos a 60 °C
DSC 7 Perkin Elmer		
1 minuto a 15 °C	2 °C·min ⁻¹ hasta 30 °C	1 minuto a 30 °C

3.2. Calorimetría de combustión

Los experimentos de combustión se llevaron a cabo en un calorímetro isoperibólico de bomba estática, detallado anteriormente. El procedimiento experimental se describe a continuación.

1. Se preparan los materiales a emplear en el experimento: un crisol de platino, 5 cm de alambre de platino, 6 cm de hilo de algodón, el compuesto a quemar, el material auxiliar en caso de ser necesario y la bomba perfectamente limpia y seca.
2. Se eliminan posibles impurezas del crisol y del alambre de platino, mediante la exposición de éstos a la flama de un mechero de Fisher durante 5 minutos.
3. Se pesa un gramo de compuesto por cada experimento. La muestra se comprime para formar una pastilla sólida y de fácil manipulación.
4. La determinación de la masa de cada uno de los materiales utilizados en la combustión se realiza de manera sistemática empleando una balanza Sartorius ME 215S con una precisión de 0.01 mg. Se comienza por el hilo de platino, el hilo de algodón, el crisol y la pastilla. En el caso de los compuestos 55IMD y 5DIMD fue necesario usar aceite de parafina como material auxiliar, la masa de ésta se registra después de tomar la masa de la pastilla.

5. Posteriormente se monta el material en el cabezal de la bomba. El hilo de algodón se sujeta al alambre de platino y este último se conecta a los electrodos del cabezal de la bomba para cerrar el circuito eléctrico.
6. Después se coloca el crisol en el arillo del cabezal de la bomba y la muestra, dentro del crisol, se pone en contacto con el alambre de platino a través del hilo de algodón.
7. Se agrega 1 cm³ de agua desionizada a la bomba, se coloca el cabezal dentro de la bomba y ésta se cierra.
8. Se realiza una purga durante cinco minutos para desplazar el aire contenido dentro de la bomba. Después la bomba se llena con oxígeno de alta pureza (Airgas Corp., $x = 0.99999$) a una presión de 3.04 MPa.
9. La bomba se introduce en la cubeta calorimétrica. Posteriormente se adicionan 2.0 kg de agua destilada a la cubeta. La cantidad de agua se mide con una balanza Sartorius BP 12000-S con una precisión de 0.1 g.
10. Se coloca la cubeta dentro de la chaqueta calorimétrica, se realizan las conexiones para la ignición y se cierra el sistema. Se conectan los dispositivos de agitación y medición de la temperatura y se empieza a agitar el agua de la chaqueta y de la cubeta calorimétrica empleando el motor de agitación correspondiente.
11. La variación de la temperatura del agua de la cubeta es monitoreada con ayuda de un termistor Hart Scientific modelo 5610 calibrado de 273.15 a 373.15 K, el cual está conectado a un multímetro digital HP 34420A con una sensibilidad de 10^{-6} k Ω , que a su vez está acoplado a una computadora en la cual se registran datos de resistencia, los cuales son convertidos a datos de temperatura mediante la ecuación de ajuste (13). Este proceso se realiza en tiempo real y de manera automática.
12. Se deja estabilizar el sistema hasta que la transferencia de energía entre los alrededores y el sistema sea constante, esto se realiza durante aproximadamente 30 minutos antes de comenzar con la adquisición de datos.
13. Pasado el tiempo de estabilización, se comienza la toma de lecturas de temperatura cada 10 segundos, durante los 30 minutos que dura el experimento.
14. La temperatura de inicio del experimento se ajusta de manera que la temperatura final sea lo más cercana posible a 298.15 K en todos los experimentos. 10 minutos después de la primera lectura se da ignición y el experimento continúa por 20 minutos más.

15. Al finalizar el experimento de combustión, se desmonta el sistema y se liberan los gases producidos por la reacción de combustión en una campana de extracción.
16. El contenido líquido de la bomba se recupera en un matraz de aforación de 100 mL junto con la solución del lavado interno de la bomba para la posterior cuantificación de HNO_3 formado. La concentración de la solución se determina volumétricamente con NaOH ($0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) previamente estandarizado con una solución de biftalato ácido de potasio.
17. Finalmente, se procesan los datos experimentales para obtener la energía de combustión estándar de cada compuesto. El cálculo del incremento de temperatura corregido, la corrección de masas y las correcciones de Washburn fueron realizados con programas computacionales creados en nuestro laboratorio, basados en la información de la literatura [57, 58, 73].

3.3. Técnica de efusión de Knudsen

La determinación de las entalpías de sublimación de los compuestos de estudio se realizó en el equipo de efusión de Knudsen descrito en la sección 2.4.1. La precisión y exactitud de este equipo fue determinada en trabajos previos [72, 74] mediante un proceso de calibración. Este proceso consiste en medir la entalpía de sublimación de tres estándares recomendados [75]: ácido benzoico, antraceno y ferroceno. El procedimiento experimental fue el siguiente:

1. Las celdas de efusión, los colimadores y anillos de teflón se lavan perfectamente con agua jabonosa, se enjuagan con agua destilada y se secan en una estufa. Asimismo, se desmonta la cámara de sublimación para su limpieza con isopropanol.
2. Una vez que se tiene el material limpio y seco, se coloca dentro de cada celda alrededor de 0.8 g de compuesto. La muestra se comprime con ayuda de un pistón de acero con la finalidad de obtener una superficie plana y favorecer la conductividad térmica.
3. Se cierra cada celda con su respectivo colimador, anillo de teflón y tapa siguiendo el esquema de la figura 10 y se realiza la medida de la masa de las celdas en una balanza Sartorius ME 215S con una precisión de 0.01 mg.

4. Posteriormente las celdas se colocan en el portaceldas, el cual se encuentra a temperatura constante. Se cierra el sistema y se espera un tiempo de estabilización, aproximadamente de 20 minutos, para que se alcance el equilibrio térmico.
5. Se coloca el dedo frío, se asegura y se llena con nitrógeno líquido. Se cierra la válvula de venteo y se abre la de aislamiento.
6. Se enciende el sistema de vacío rudo, una vez que el sistema alcanza una presión de 10^{-3} torr, se enciende de manera automática la bomba turbomolecular, la cual genera el alto vacío (hasta 10^{-8} torr). En este momento se toma el tiempo de inicio del experimento.
7. Durante el tiempo que dura el experimento, (depende de cada uno de los compuestos y de la temperatura) se asegura que los valores de presión y resistencia permanezcan constantes; además de la cantidad de nitrógeno líquido en el dedo frío.
8. Transcurrido el tiempo del experimento, se apaga el equipo, se cierra la válvula de aislamiento y se retira el dedo frío. Se sacan las celdas y se colocan en un desecador para medir su masa una vez que se encuentren a temperatura ambiente y se abre la válvula de venteo.


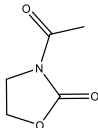
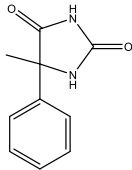
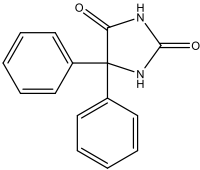
Este procedimiento se realiza dos veces para cada temperatura incrementando o disminuyendo, según sea el caso, en tres grados para el siguiente experimento hasta tener un mínimo de cinco temperaturas diferentes. Una vez obtenida la variación de la masa de cada celda (Δm), en el respectivo periodo de tiempo (Δt), a una determinada temperatura (T), se determina la entalpía de sublimación a temperatura media experimental empleando la ecuación (27).

4. Resultados y Análisis

4.1. Calorimetría diferencial de barrido

Mediante calorimetría diferencial de barrido se determinó la fracción molar (x), capacidad calorífica molar (C_p), entalpía de fusión ($\Delta_{fus}H$) y temperatura de fusión (T_{fus}) de 4 compuestos derivados de 1,3-azoles saturados: 2-oxazolidinona (2O); 3-acetil-2-oxazolidinona (3A2O); 5-fenil-5-metil-2,4-imidazolidinediona (55IMD) y 5,5-difenil-2,4-imidazolidinediona (5DIMD). Los resultados obtenidos por este análisis se presentan en la tabla 6, donde se muestran los valores promedio y la incertidumbre corresponde a la desviación estándar de la media.

Tabla 6. Propiedades de los compuestos de estudio obtenidas por DSC.

Compuesto	Estructura	x	$\frac{\Delta_{fus}H}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{T_{fus}}{\text{K}}$	$\frac{C_p}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
2O		0.9997 ± 0.0001	16.24 ± 0.06	362.99 ± 0.02	114.07 ± 0.87
3A2O		0.9971 ± 0.0001	15.36 ± 0.07	342.84 ± 0.06	166.56 ± 2.58
55IMD		0.9956 ± 0.0004	26.70 ± 0.07	472.13 ± 0.24	235.85 ± 1.90
5DIMD		0.9982 ± 0.0002	38.85 ± 0.07	576.24 ± 0.10	287.59 ± 2.52

Cabe mencionar que fue necesario purificar tres de los compuestos de estudio debido a que en los primeros experimentos por DSC se obtuvieron valores de pureza de 99 %, que aunque concuerda con la pureza marcada por el proveedor, este valor es bajo para determinar propiedades termodinámicas de manera exacta. Los compuestos 2O y 55IMD se purificaron por recristalización repetida utilizando una mezcla 2:1 de acetato de etilo-acetona y etanol-acetato de etilo, respectivamente; mientras que el compuesto 5DIMD se purificó mediante sublimación bajo presión reducida. Como se puede ver en la tabla 6, la pureza de estos compuestos aumentó de manera significativa, obteniéndose purezas mayores al 99.5 %.

Los valores de temperatura y entalpía de fusión proporcionan información sobre las interacciones intermoleculares de las sustancias en la fase sólida, estas interacciones "mantienen unidas a las moléculas" como un sólido. La entalpía molar de fusión es la cantidad de energía en forma de calor que se necesita para fundir un mol de un sólido en su temperatura de fusión a presión constante. Generalmente, los valores de entalpía de fusión son más altos para las sustancias con puntos de fusión más altos [76]; esta tendencia se observa en los resultados presentados en la tabla 6.

A partir de los resultados obtenidos se distingue que en los derivados del oxazol, el sustituyente provoca una pequeña disminución en la temperatura y en la entalpía de fusión en comparación con el anillo no sustituido. Esta diferencia se debe a que el compuesto 2O forma puentes de hidrógeno intermoleculares entre un átomo de nitrógeno en la posición 3 con el oxígeno que se encuentra en la posición 2 [77], mientras que el compuesto 3A2O al estar sustituido en la posición 3 no experimenta este tipo de interacción, por lo que se requiere menor energía para llevar a cabo el cambio de fase.

Se ha encontrado en la literatura [12, 78, 79] que el imidazol y sus derivados sin sustituyente en las posiciones 1 y 3, generalmente presentan temperaturas de fusión y ebullición mucho mayores que otros azoles además de que pueden formar dímeros. Este fenómeno es observable en los resultados expuestos en la tabla 6, donde se aprecia una mayor temperatura de fusión para los derivados del imidazol en comparación con los derivados del oxazol. Esta notable diferencia se debe a que existe un mayor número de interacciones de tipo puente de hidrógeno en los derivados del imidazol, respecto a sus análogos. En la figura 15 se presentan las estructuras y

los enlaces que forman este tipo de moléculas donde las líneas punteadas representan los enlaces de hidrógeno [33, 80].

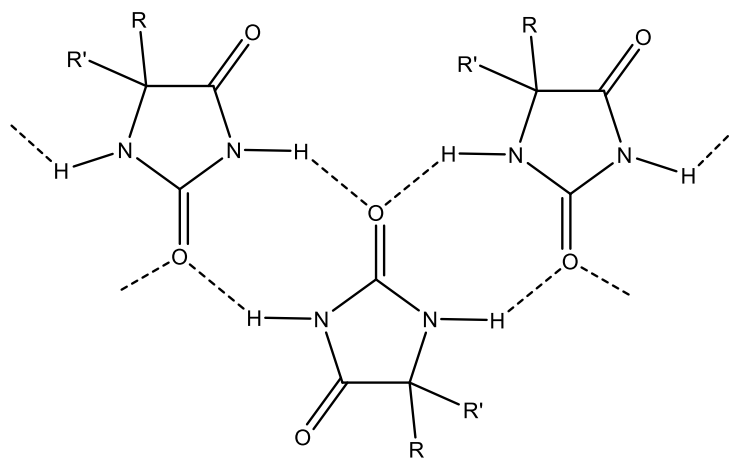


Figura 15. Enlaces de hidrógeno formados en los compuestos derivados del imidazol.

Asimismo, para el caso de los derivados del imidazol, existe una diferencia significativa en los valores de entalpía y temperatura de fusión de los compuestos 55IMD y 5DIMD. A pesar de que estructuralmente sólo se diferencian por un cambio de grupo funcional en la misma posición, pasando de $-\text{CH}_3$ a $-\text{C}_6\text{H}_5$, se modifica el número de átomos y tamaño del radical lo cual afecta el empaquetamiento molecular de la fase sólida. Por lo tanto, se entiende que el factor predominante de la diferencia en estas propiedades es el cambio de sustituyente.

Lo anterior se debe a que además de los enlaces de hidrógeno, en el compuesto 5DIMD se presentan interacciones de tipo π - π , lo que aumenta el número y fuerza de las interacciones intermoleculares para esta molécula, aumentando su temperatura y entalpía de fusión. Cabe señalar que este tipo de interacciones se presentan en compuestos orgánicos que contienen anillos aromáticos; sin embargo, aunque la importancia de las interacciones π - π es ampliamente reconocida, un conocimiento detallado de sus orígenes, la fuerza y la dependencia de la orientación de las moléculas no se conocen a fondo [81, 82].

Como se ha mencionado, la capacidad calorífica molar es una propiedad que representa la cantidad de energía que se necesita para aumentar la temperatura de un mol de sustancia en una cantidad diferencial, además de ser un dato necesario para obtener la energía de combustión en condiciones estándar. Con base en los datos mostrados en la tabla 6, se observa que el compuesto que requiere mayor energía para aumentar su temperatura es 5DIMD y en contraste, el compuesto 20 es el que necesita menor energía para aumentar su temperatura en forma diferencial.

Las figuras 16 y 17 representan termogramas de fusión característicos, obtenidos en el DSC 2010 TA Instruments y en el DSC 7 Perkin Elmer respectivamente. Asimismo, en las figuras 18 y 19 se muestran termogramas de capacidad calorífica característicos de cada equipo.

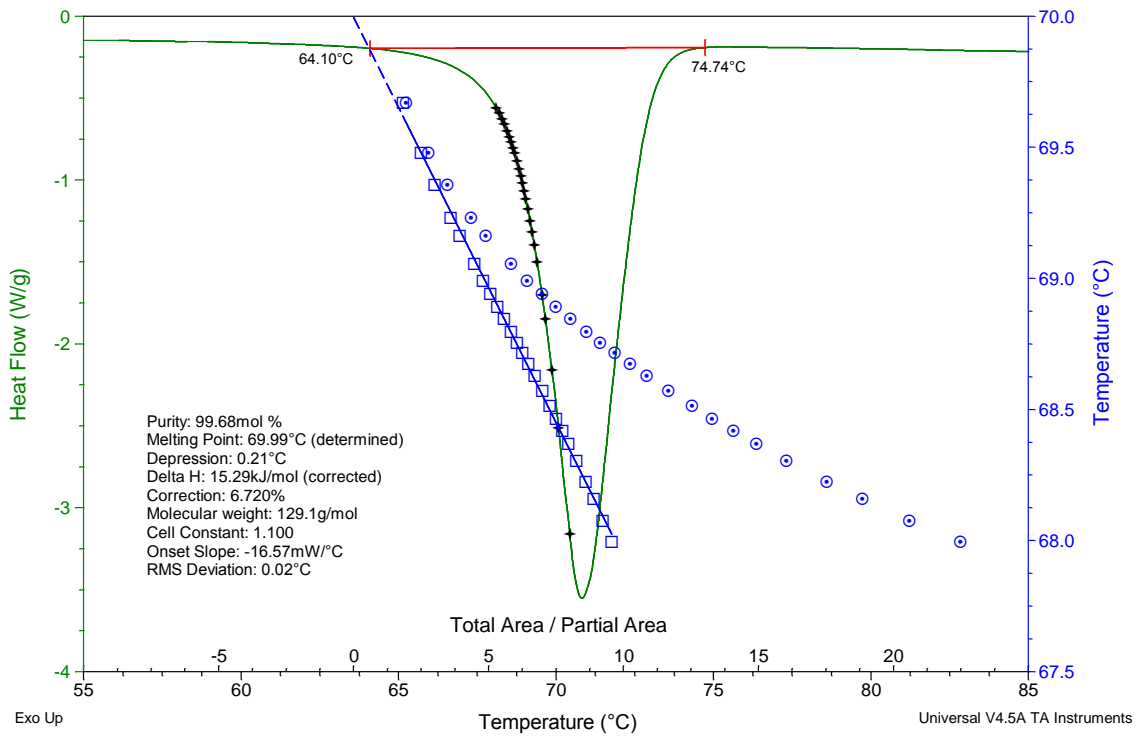


Figura 16. Termograma de fusión de 3A2O obtenido en el DSC TA Instrument 2010.

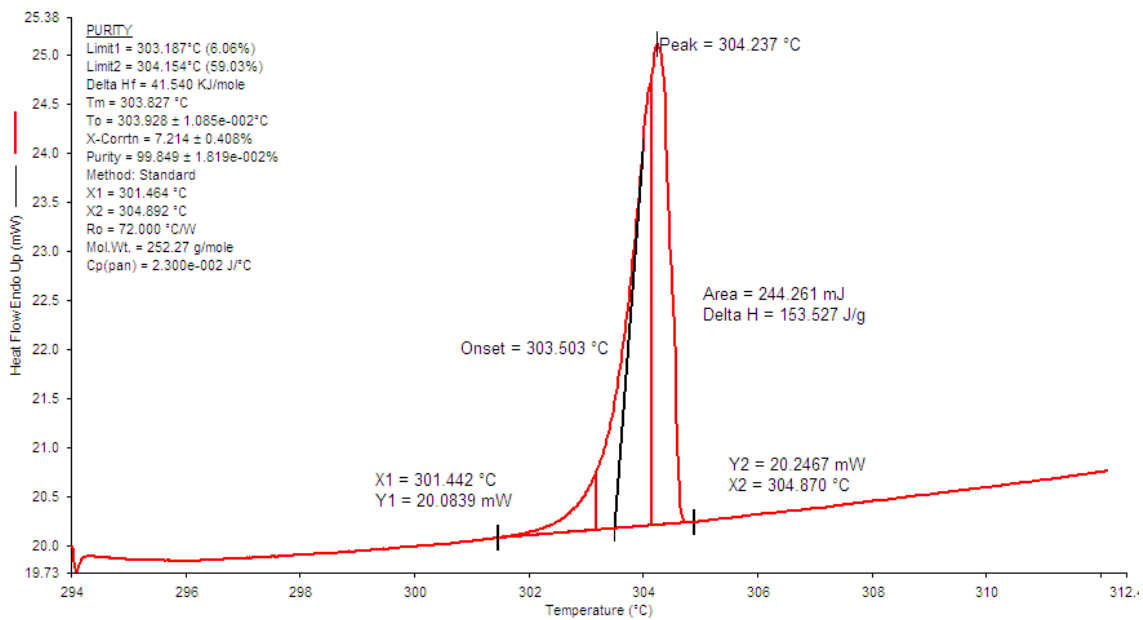


Figura 17. Termograma de fusión de 5DIMD obtenido en el DSC 7 Perkin Elmer.

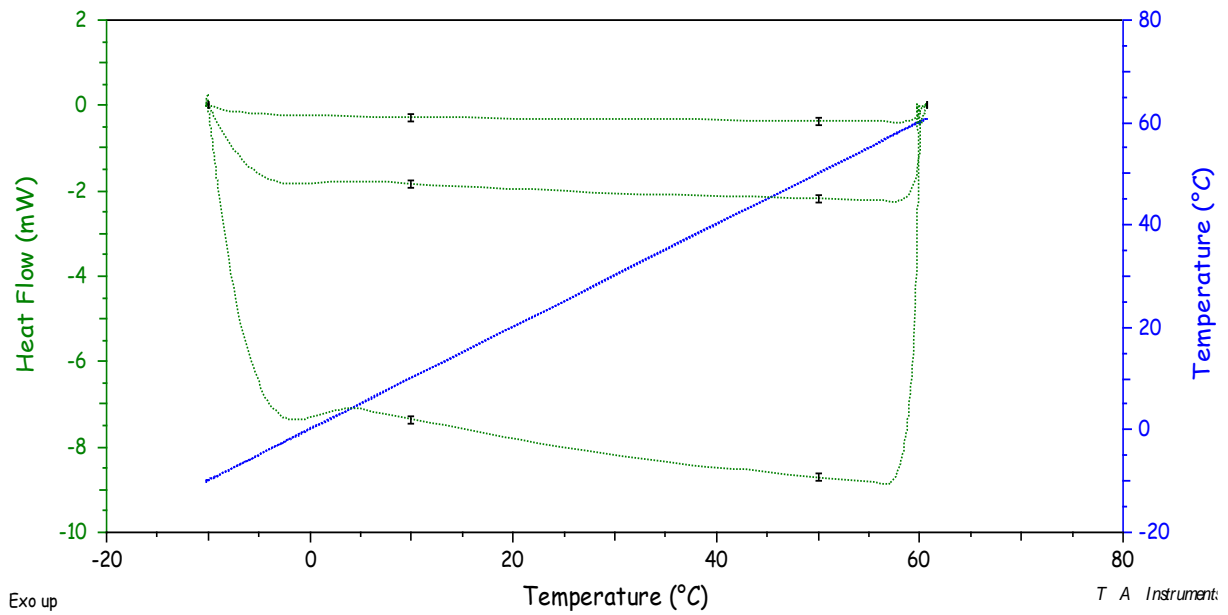


Figura 18. Termograma de capacidad calorífica obtenido en el DSC TA Instrument 2010.

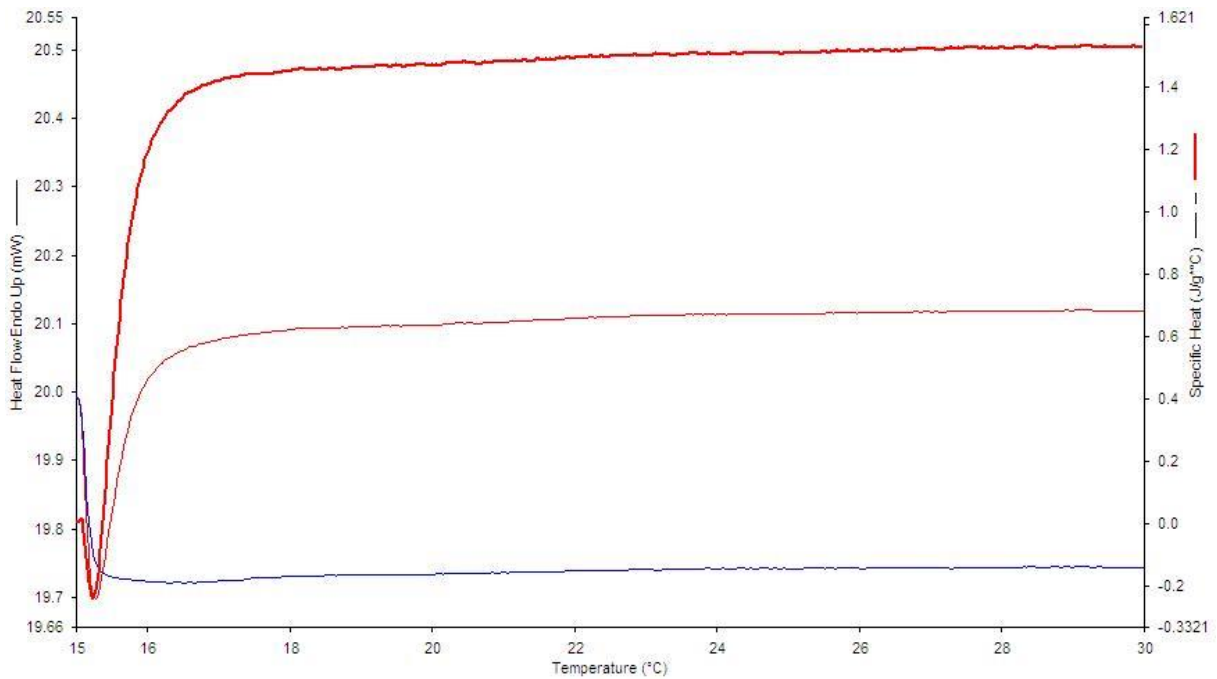


Figura 19. Termograma de capacidad calorífica obtenido en el DSC 7 Perkin Elmer.

4.2. Energía de combustión estándar

La energía de combustión de los compuestos en estudio fue determinada en un calorímetro isoperibólico de bomba estática. Este equipo fue calibrado previo a realizar los experimentos de combustión de los compuestos. La calibración se realizó utilizando ácido benzoico (Reference Standard Material 39j) como material de referencia, certificado por el NIST (Sección 2.3.2). El valor del equivalente calorimétrico obtenido del proceso de calibración es: $\epsilon(\text{calor}) = (10.1508 \pm 0.0012) \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ donde la incertidumbre corresponde a la desviación estándar de la media.

Tabla 7. Propiedades de los compuestos de estudio y materiales utilizados en los experimentos de combustión.

Compuesto	Fórmula	M^a $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	ρ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$-(\partial u/\partial p)_T^b$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$	c_p^c $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
2O	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$	87.07730	1.500 [77]	0.200	1.31 ± 0.01
3A2O	$\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_3$	129.11398	1.230 ^c	0.200	1.29 ± 0.02
55IMD	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	190.19860	1.216 [84]	0.200	1.24 ± 0.01
5DIMD	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	252.26798	1.260 [84]	0.200	1.14 ± 0.01
Ácido benzoico	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122.12134	1.320 [85]	0.115	1.209 [85]
Algodón	$(\text{CH}_{1.742}\text{O}_{0.921})^d$	28.50198	1.500 [85]	0.289	1.647 [85]
Aceite de parafina	$(\text{CH}_2)^d$	14.02658	0.857 [86]	0.257	2.217 [85]

^a Masas molares basadas en las recomendaciones de la IUPAC [83].

^b Valores tomados de la referencia [60].

^c Valores experimentales.

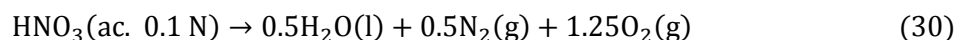
^d Fórmula empírica determinada por análisis elemental [86].

Tanto la calibración como la combustión de los compuestos se realizaron bajo las mismas condiciones, con excepción de los compuestos 55IMD y 5DIMD donde la masa empleada fue

menor a 1 g y fue necesario utilizar aceite de parafina como material auxiliar para que su combustión fuera completa. La tabla 7 muestra las propiedades físicas y factores energéticos de todas las sustancias involucradas en los experimentos de combustión, las cuales son necesarias en el cálculo de la energía de combustión en estado estándar.

La tabla 8 muestra los resultados de los experimentos de calibración del calorímetro con ácido benzoico. Las tablas 9, 10, 11 y 12 presentan los resultados obtenidos en los experimentos de combustión para los compuestos 2-oxazolidinona (2O); 3-acetil-2-oxazolidinona (3A2O); 5-fenil-5-metil-2,4-imidazolidinediona (55IMD) y 5,5-difenil-2,4-imidazolidinediona (5DIMD) respectivamente. En ellas se muestran las masas de las sustancias involucradas en cada ensayo, las variaciones de temperatura y las variaciones energéticas implicadas durante los experimentos de combustión.

En estas tablas m (compuesto), m (parafina), m (algodón) y m (platino) son las masas del compuesto, del aceite de parafina, del algodón y del platino que incluye el crisol y alambre, respectivamente; T_i y T_f son las temperaturas inicial y final del experimento de combustión, ΔT_{corr} es el término de corrección de la temperatura, ΔT_c es el incremento de temperatura corregido, $\epsilon_i(\text{cont})$ y $\epsilon_f(\text{cont})$ son los equivalentes energéticos del contenido de la bomba en los estados inicial y final respectivamente, ΔU_{IBP} es la energía del proceso isotérmico de la bomba calculada a partir de la ecuación (19), $\Delta U_{dec}(\text{HNO}_3)$ es la energía de descomposición del ácido nítrico, la cual corresponde a la reacción:



y cuyo valor es de $-59.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [87]; ΔU_{ign} la energía de ignición suministrada al proceso para iniciar la reacción de combustión, ΔU_{Σ} representa la energía asociada a las correcciones de Washburn para calcular la energía de combustión en estado estándar, $\Delta_c u^\circ$ es la energía de combustión específica estándar que se obtiene a partir de la ecuación (31). La incertidumbre asociada a los resultados corresponde a la desviación estándar de la media.

$$\Delta_c u^\circ(\text{compuesto}) = \frac{\Delta U_{IBP} + \Delta U_{dec}(\text{HNO}_3) + \Delta U_{\Sigma} - m\Delta_c u^\circ(\text{algodón y/o parafina})}{m(\text{compuesto})} \quad (31)$$

El cálculo de la energía de combustión estándar a partir de la ecuación (31) se realiza usando las reacciones de combustión idealizadas para cada uno de los compuestos, las cuales se muestran en las ecuaciones (32) a (35).

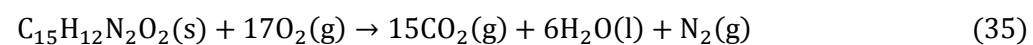
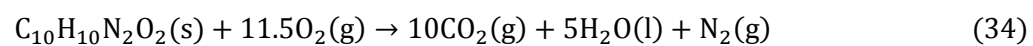
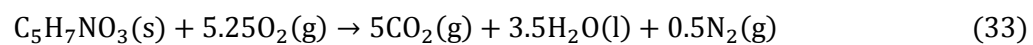
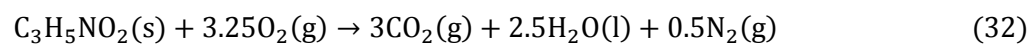


Tabla 8. Resultados de los experimentos de calibración del calorímetro de combustión con ácido benzoico a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.

m (ácido benzoico)/g	1.01915	1.02501	1.01726	1.01042	1.00504	0.99651
m (algodón)/g	0.00262	0.00295	0.00267	0.00290	0.00271	0.00330
m (platino)/g	11.51660	11.51538	11.52076	11.51556	11.52217	11.51448
T_i/K	295.4693	295.4711	295.4723	295.4734	295.5099	295.4727
T_f/K	298.1598	298.1740	298.1565	298.1393	298.1641	298.1038
ΔT_{corr}/K	0.0357	0.0334	0.0341	0.0342	0.0355	0.0355
ΔT_c/K	2.6548	2.6695	2.6501	2.6317	2.6187	2.5956
$\epsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
$\epsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183	0.0183
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$(-\Delta U_{\text{IBP}})/\text{kJ}$	26.9846	27.1453	26.9354	26.7586	26.6131	26.3976
$\Delta U_z/\text{kJ}$	0.0196	0.0198	0.0196	0.0194	0.0193	0.0191
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0444	0.0500	0.0452	0.0491	0.0459	0.0559
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (ácido benzoico)/kJ	26.9402	27.0953	26.8902	26.7095	26.5672	26.3417
$\epsilon(\text{calor})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	10.1490	10.1532	10.1484	10.1523	10.1472	10.1547

$$\langle \epsilon(\text{calor}) / \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1} \rangle = 10.1508 \pm 0.0012$$

Tabla 9. Resultados de los experimentos de combustión de 2O a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.

m (compuesto)/g	1.10746	1.10097	1.10080	1.09973	1.09974	1.09977
m (algodón)/g	0.00341	0.00290	0.00274	0.00257	0.00296	0.00299
m (platino)/g	11.51475	11.51424	11.51421	11.51411	11.51455	11.51408
T_i/K	296.2504	296.2565	296.2547	296.2516	296.2490	296.2466
T_f/K	298.1228	298.1210	298.1190	298.1086	298.1050	298.1038
ΔT_{corr}/K	0.0317	0.0353	0.0352	0.0298	0.0281	0.0295
ΔT_c/K	1.8407	1.8292	1.8291	1.8272	1.8279	1.8277
$\epsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0174	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173
$\epsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0188	0.0188	0.0188	0.0188	0.0188	0.0188
$(-\Delta U_{\text{IBP}})/\text{kJ}$	18.7123	18.5952	18.5942	18.5748	18.5820	18.5799
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0064	0.0059	0.0059	0.0064	0.0059	0.0059
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_z/\text{kJ}$	0.0152	0.0151	0.0151	0.0151	0.0151	0.0151
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0578	0.0491	0.0464	0.0435	0.0502	0.0507
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g⁻¹	16.8249	16.8262	16.8303	16.8312	16.8320	16.8292
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 16.8290 \pm 0.0012$						

Tabla 10. Resultados de los experimentos de combustión de 3A2O a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.

m (compuesto)/g	1.00676	1.00373	1.00320	1.00422	1.00202	0.94905
m (algodón)/g	0.00301	0.00340	0.00276	0.00303	0.00317	0.00300
m (platino)/g	11.51453	11.51456	11.51557	11.51391	11.51420	11.51372
T_i /K	296.2815	296.2582	296.2605	296.2658	296.2581	296.2684
T_f /K	298.1380	298.1004	298.1006	298.1106	298.0952	298.0192
ΔT_{corr} /K	0.0454	0.0363	0.0355	0.0386	0.0342	0.0425
ΔT_c /K	1.8111	1.8059	1.8046	1.8062	1.8029	1.7083
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0171
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0184	0.0184	0.0184	0.0184	0.0184	0.0183
$(-\Delta U_{\text{IBP}})/\text{kJ}$	18.4110	18.3581	18.3449	18.3611	18.3276	17.3654
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0054	0.0053	0.0052	0.0053	0.0052	0.0046
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_z/\text{kJ}$	0.0149	0.0149	0.0148	0.0149	0.0148	0.0139
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0510	0.0576	0.0468	0.0513	0.0537	0.0508
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g ⁻¹	18.2166	18.2124	18.2198	18.2127	18.2171	18.2246
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 18.2172 \pm 0.0019$						

Tabla 11. Resultados de los experimentos de combustión de 55IMD a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.

m (compuesto)/g	0.80122	0.79975	0.80098	0.79973	0.80043	0.80048
m (parafina)/g	0.11272	0.10463	0.10332	0.10691	0.11076	0.10515
m (algodón)/g	0.00305	0.00282	0.00322	0.00309	0.00318	0.00304
m (platino)/g	11.51265	11.51419	11.51371	11.51443	11.51765	11.51357
T_i/K	295.4812	295.4972	295.4893	295.4945	295.4985	295.4725
T_f/K	298.1034	298.0865	298.0747	298.0992	298.1229	298.0562
ΔT_{corr}/K	0.0369	0.0447	0.0431	0.0494	0.0498	0.0347
ΔT_c/K	2.5853	2.5446	2.5423	2.5553	2.5746	2.5490
$\epsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
$\epsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0185	0.0185	0.0185	0.0185	0.0185	0.0185
$(-\Delta U_{\text{IBP}})/\text{kJ}$	26.2828	25.8689	25.8455	25.9777	26.1740	25.9136
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0062	0.0060	0.0062	0.0060	0.0063	0.0067
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0162	0.0160	0.0161	0.0161	0.0162	0.0161
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (parafina)/kJ	5.2119	4.8378	4.7772	4.9432	5.1212	4.8618
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0517	0.0478	0.0546	0.0524	0.0539	0.0515
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g⁻¹	26.2060	26.2098	26.2071	26.2088	26.2064	26.2062
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 26.2074 \pm 0.0006$						

Tabla 12. Resultados de los experimentos de combustión de 5DIMD a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.

m (compuesto)/g	0.70191	0.69679	0.69589	0.69735	0.69752	0.69746
m (parafina)/g	0.20343	0.20898	0.23130	0.21608	0.21994	0.21537
m (algodón)/g	0.00270	0.00252	0.00261	0.00269	0.00246	0.00255
m (platino)/g	11.51345	11.51519	11.51396	11.51378	11.51168	11.51341
T_i/K	295.0756	295.0780	295.0901	295.0786	295.0773	295.0772
T_f/K	298.0618	298.0749	298.1879	298.1088	298.1238	298.1068
ΔT_{corr}/K	0.0315	0.0317	0.0337	0.0307	0.0297	0.0340
ΔT_c/K	2.9547	2.9652	3.0641	2.9995	3.0168	2.9956
$\epsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172
$\epsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0186	0.0187	0.0188	0.0187	0.0187	0.0187
$(-\Delta U_{\text{IBP}})/\text{kJ}$	30.0390	30.1458	31.1516	30.4946	30.6705	30.4549
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0046	0.0048	0.0047	0.0053	0.0052	0.0052
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0172	0.0172	0.0175	0.0173	0.0174	0.0173
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (parafina)/kJ	9.4064	9.6630	10.6951	9.9914	10.1699	9.9585
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0458	0.0427	0.0442	0.0456	0.0417	0.0432
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g⁻¹	29.2986	29.3031	29.3008	29.3038	29.2985	29.2930
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 29.2996 \pm 0.0016$						

4.3. Entalpía de combustión y de formación estándar en fase condensada

Una vez obtenida la energía de combustión estándar, se calcula la entalpía de combustión estándar aplicando las ecuaciones (20) y (21). A partir de estos valores se deriva la entalpía de formación estándar en fase condensada para cada compuesto aplicando la ley de Hess expresada en la ecuación (22). La entalpía de formación estándar está referida a la temperatura de 298.15 K y se calculó con las ecuaciones (36), (37), (38) y (39), las cuales corresponden a cada compuesto en estudio.

Para 2O:

$$\Delta_f H^\circ [\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2(\text{s})] = 3\Delta_f H^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + 2.5\Delta_f H^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H^\circ [\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2(\text{s})] \quad (36)$$

Para 3A2O:

$$\Delta_f H^\circ [\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_3(\text{s})] = 5\Delta_f H^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + 3.5\Delta_f H^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H^\circ [\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_3(\text{s})] \quad (37)$$

Para 55IMD:

$$\Delta_f H^\circ [\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2(\text{s})] = 10\Delta_f H^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + 5\Delta_f H^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H^\circ [\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2(\text{s})] \quad (38)$$

Para 5DIMD:

$$\Delta_f H^\circ [\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2(\text{s})] = 15\Delta_f H^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + 6\Delta_f H^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H^\circ [\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2(\text{s})] \quad (39)$$


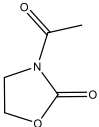
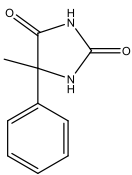
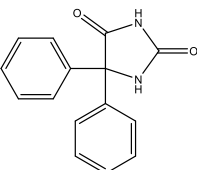
En las ecuaciones (36) a (39) se utilizan las entalpías de formación estándar para el agua líquida y el dióxido de carbono gaseoso a $T = 298.15$ K, las cuales se obtienen de la literatura [88].

$$\Delta_f H^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = (-285.830 \pm 0.042) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] = (-393.510 \pm 0.130) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En la tabla 13 se presentan los resultados obtenidos de energía de combustión molar estándar ($\Delta_c U^\circ$), entalpía de combustión molar estándar ($\Delta_c H^\circ$) y entalpía de formación molar estándar ($\Delta_f H^\circ$) en fase condensada para los cuatro compuestos en estudio de este trabajo. La incertidumbre asociada a los valores de $\Delta_c U^\circ$ y $\Delta_c H^\circ$ es la desviación estándar total la cual incluye la incertidumbre de la energía de combustión específica para cada compuesto, la incertidumbre de la calibración y la incertidumbre de los materiales auxiliares; mientras que la incertidumbre asociada a la entalpía de formación es la desviación estándar total e incluye además de las incertidumbres ya mencionadas, la incertidumbre de las entalpías de formación de H_2O (l) y CO_2 (g) tal como lo recomienda Olofsson [89].

Tabla 13. Magnitudes termodinámicas determinadas para los compuestos de estudio a partir de calorimetría de combustión a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.

Compuesto	$\frac{-\Delta_c U^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_c H^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_f H^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2O 	1465.42 ± 0.26	1464.80 ± 0.26	430.30 ± 0.48
3A2O 	2352.10 ± 0.46	2351.48 ± 0.46	616.48 ± 0.81
55IMD 	4984.61 ± 0.87	4985.85 ± 0.87	378.40 ± 1.58
5DIMD 	7391.36 ± 1.34	7393.83 ± 1.34	223.80 ± 2.38

De la tabla 13 se puede ver que al aumentar la masa molar en los compuestos su energía y entalpía de combustión disminuye, esto debido a que aumenta el número de enlaces susceptibles de romperse durante el proceso de combustión lo que provoca que se libere mayor energía en dicho proceso.

Se encontró en la literatura especializada [48, 90, 91] valores de entalpía de formación molar estándar en fase condensada de cinco derivados de 1,3-azoles saturados relacionados con la familia de compuestos en estudio. Al graficar estos valores y los obtenidos en este trabajo mostrados en la tabla 13, se genera el diagrama comparativo mostrado en la figura 20.

Los compuestos 2O y 3A2O se compararon con los compuestos 2-oxazolidinetiona (2OT) y 2-imidazolidinona (2IDN); de la figura 20 se puede apreciar que los derivados del oxazol estudiados en este trabajo presentan las entalpías de formación más pequeñas. El comportamiento para este tipo de compuestos ha sido observado en trabajos previos [14, 16, 19] y en este trabajo también se mantiene la misma tendencia. Lo anterior es debido al cambio en el heteroátomo de la posición 1 y al cambio de sustituyente en la posición 2; en ambos casos cuando se cambia un átomo de oxígeno por uno de nitrógeno o por uno de azufre la entalpía de formación de la fase condensada se incrementa, el oxígeno al ser el átomo de menor tamaño y más electronegativo con respecto al nitrógeno y al azufre, hace más estable al anillo base.

De igual forma, puede verse que en los compuestos 2O y 3A2O, el grupo acetilo en la posición 3 disminuye la entalpía de formación en comparación con el anillo no sustituido. Esto puede ser debido a que el sustituyente acetilo puede formar enlaces de hidrógeno intramoleculares con el carbonilo de la posición 2, lo cual puede estabilizar a la molécula.

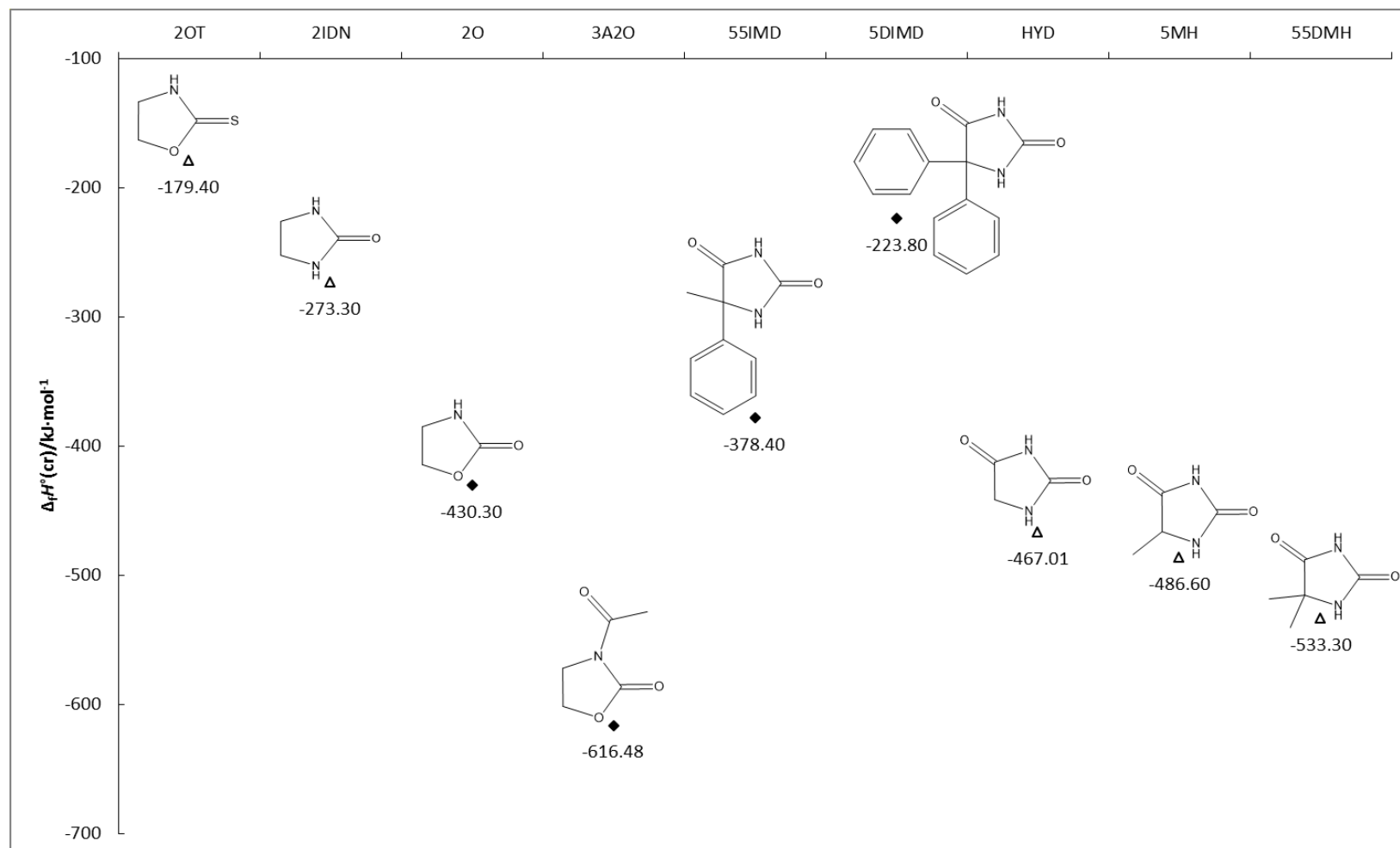


Figura 20. Diagrama comparativo de entalpías de formación estándar en fase condensada para derivados del oxazol e imidazol.

Para el caso de los compuestos derivados del imidazol, se comparó la estructura sin sustituyentes en la posición 5 (HYD) con compuestos donde los sustituyentes fueron grupos metilo (5MH y 55DMH) y con los compuestos de estudio (55IMD y 5DIMD) donde la posición está sustituida por grupos fenilo. Se observó que los grupos fenilo incrementan la entalpía de formación con respecto al anillo sin sustituyentes, lo cual se atribuye al impedimento estérico de estos grupos y su carácter electroatractor; en contraste, los sustituyentes metilo provocan una disminución de la entalpía de formación debido a su condición electrodonadora, la cual por efecto inductivo estabiliza a la molécula.

Finalmente, en términos generales para los compuestos en estudio, a partir de la definición de entalpía de formación, se puede ver que el compuesto 3A2O es el que requiere mayor energía para formar un mol de compuesto a partir de sus elementos en estado estándar, mientras que el compuesto que necesita menor energía para su formación es el 5DIMD.

4.4. Entalpía de sublimación por efusión de Knudsen

La determinación experimental de la entalpía de sublimación fue realizada en el equipo de efusión de Knudsen previamente descrito. Se emplearon cuatro celdas con orificios de efusión de diferente tamaño (tabla 3). Los resultados obtenidos para los compuestos 2O y 3A2O se muestran en la tabla 14, donde se pueden apreciar las pérdidas de masa en cada celda a una determinada temperatura y tiempo de experimento, la velocidad de efusión y los correspondientes valores de v y $\ln v$.

Las figuras 21 y 22 muestran los resultados obtenidos a partir de graficar los valores experimentales de $\ln v$ contra el inverso de la temperatura para cada una de las cuatro celdas de efusión, para los compuestos 2O y 3A2O, respectivamente. A partir de la pendiente de las gráficas obtenidas experimentalmente y haciendo uso de la ecuación (27) es posible obtener la entalpía de sublimación a la temperatura media experimental.

Para los compuestos 55IMD y 5DIMD no fue posible la determinación experimental de sus entalpías de sublimación, debido a las características especiales de cada uno. Se realizaron experimentos de 10 horas de duración a una temperatura de 358.15 K, la temperatura máxima que podía alcanzar el sistema de recirculación, y en todos los casos, la pérdida de masa medida fue menor a 0.1 mg en promedio, con lo cual se dificulta la aplicabilidad de la técnica de efusión de Knudsen.

Tabla 14. Resultados de los experimentos de efusión de 2-oxazolidinona y 3-acetil-2-oxazolidinona.

$\frac{t}{s}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{(\Delta m) \cdot (10^3)}{g}$				$\frac{(dm/dt) \cdot (10^6)}{g \cdot s^{-1}}$				$\frac{v = (dm/dt) \cdot (10^6) \cdot (T^{1/2})}{g \cdot s^{-1} \cdot K^{1/2}}$				$\ln v$			
		Δm_1	Δm_2	Δm_3	Δm_4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
2-oxazolidinona $T_{med} = 334.15 K$																	
5400	343.15	5.34	16.74	24.88	37.85	0.99	3.10	4.61	7.01	18.30	57.41	85.35	129.82	-10.9085	-9.7653	-9.3688	-8.9493
3600	340.15	2.87	9.61	14.00	21.14	0.80	2.67	3.89	5.87	14.68	49.23	71.70	108.30	-11.1292	-9.9189	-9.5431	-9.1306
3600	337.15	2.14	7.22	10.85	16.28	0.59	2.00	3.01	4.52	10.91	36.80	55.31	83.01	-11.4254	-10.2100	-9.8025	-9.3966
3600	334.15	1.65	5.53	8.31	12.59	0.46	1.54	2.31	3.50	8.35	28.08	42.20	63.93	-11.6929	-10.4805	-10.0732	-9.6577
3600	331.15	1.20	4.21	6.37	9.64	0.33	1.17	1.77	2.68	6.07	21.28	32.17	48.70	-12.0128	-10.7577	-10.3443	-9.9298
3600	328.15	0.93	3.16	4.82	7.40	0.26	0.88	1.34	2.06	4.65	15.88	24.23	37.24	-12.2777	-11.0507	-10.6280	-10.1982
3600	325.15	0.67	2.38	3.65	5.61	0.19	0.66	1.01	1.56	3.36	11.90	18.26	28.07	-12.6048	-11.3393	-10.9109	-10.4806
3-acetil-2-oxazolidinona $T_{med} = 314.15 K$																	
3600	323.15	8.20	25.19	36.71	50.95	2.28	7.00	10.20	14.15	40.92	125.76	183.31	254.42	-10.1039	-8.9811	-8.6043	-8.2765
3600	320.15	6.23	19.53	28.45	40.64	1.73	5.43	7.90	11.29	30.96	97.07	141.38	201.99	-10.3827	-9.2401	-8.8641	-8.5073
3600	317.15	4.55	14.74	21.86	31.22	1.26	4.09	6.07	8.67	22.51	72.92	108.11	154.42	-10.7016	-9.5262	-9.1323	-8.7759
3600	314.15	3.38	10.95	16.19	23.72	0.94	3.04	4.50	6.59	16.64	53.91	79.71	116.78	-11.0036	-9.8282	-9.4371	-9.0552
3600	311.15	2.47	8.08	12.05	17.78	0.69	2.24	3.35	4.94	12.10	39.57	59.04	87.12	-11.3221	-10.1375	-9.7372	-9.3482
3600	308.15	1.74	5.80	8.82	13.10	0.48	1.61	2.45	3.64	8.46	28.26	42.98	63.88	-11.6801	-10.4742	-10.0547	-9.6585
3600	305.15	1.32	4.25	6.44	9.64	0.37	1.18	1.79	2.68	6.38	20.60	31.25	46.75	-11.9622	-10.7903	-10.3735	-9.9706

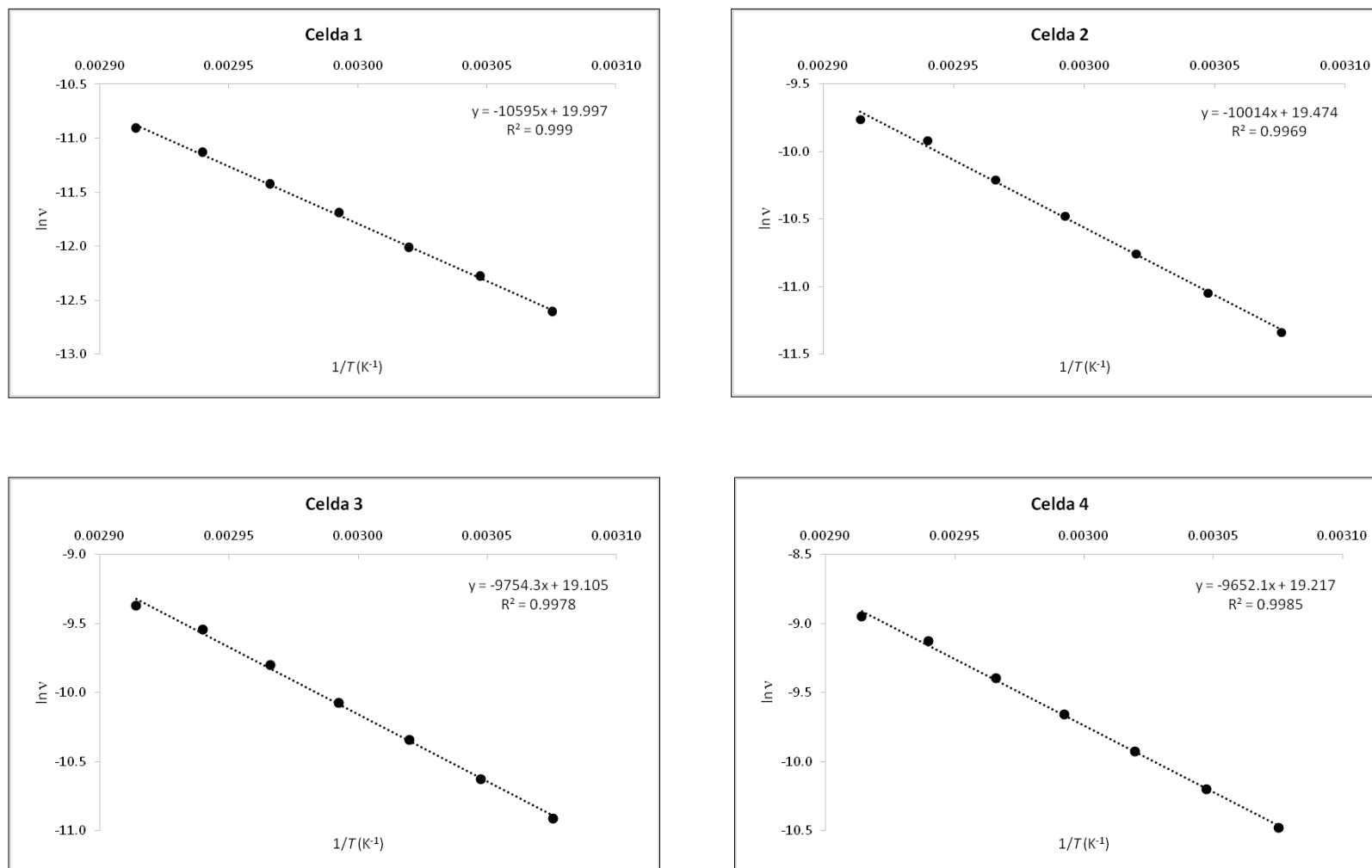


Figura 21. Gráficos obtenidos a partir de la ecuación (27) para 2-oxazolidinona.

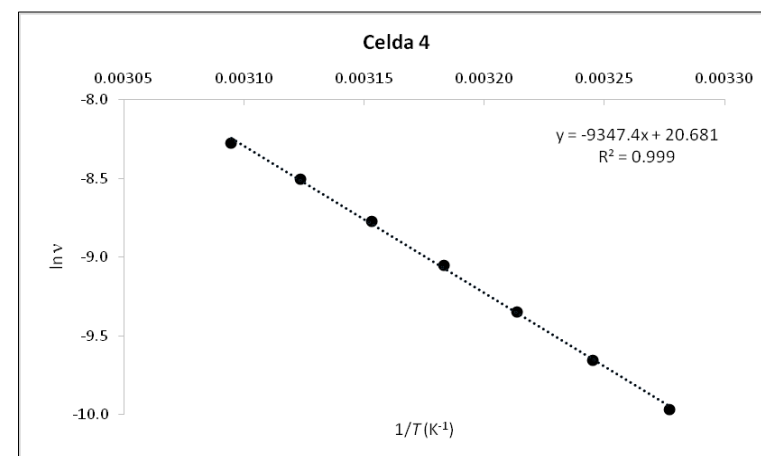
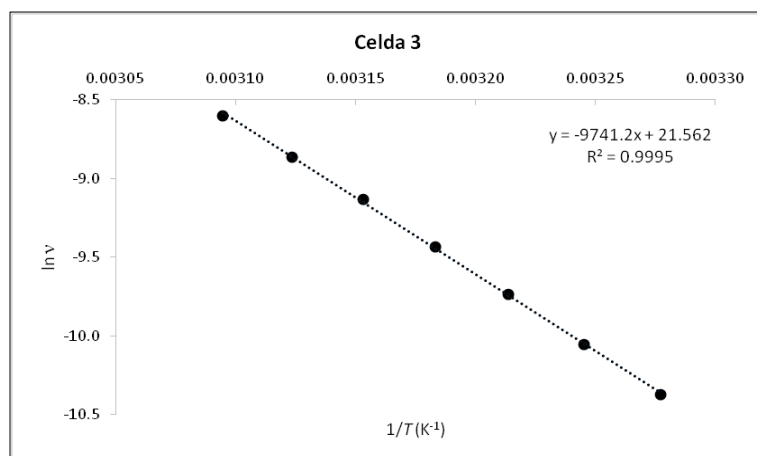
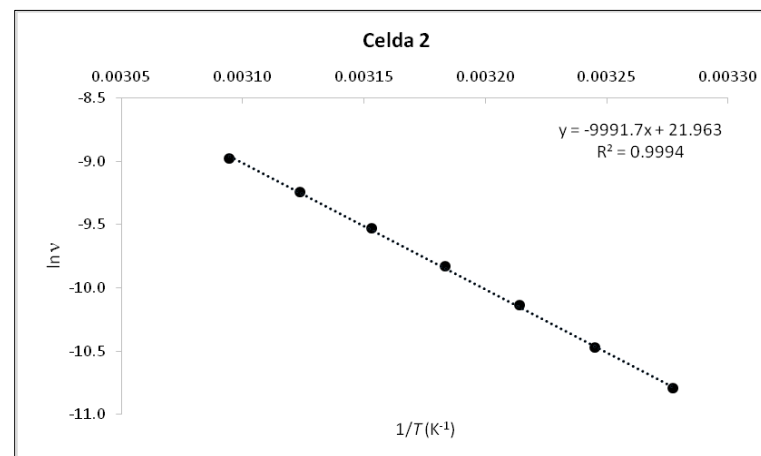
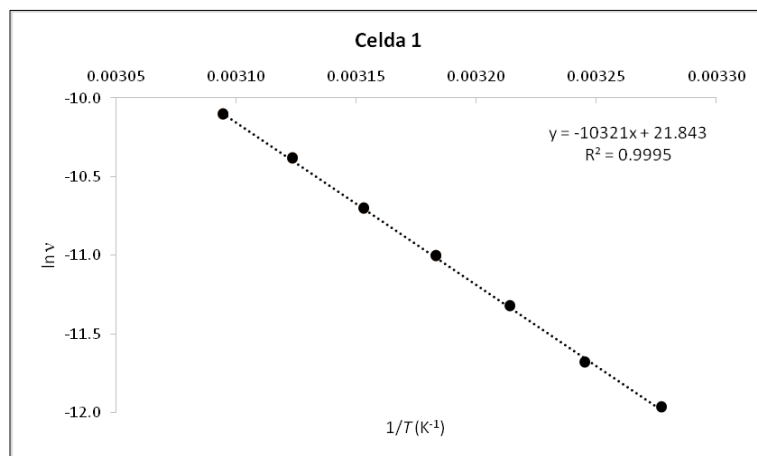


Figura 22. Gráficos obtenidos a partir de la ecuación (27) para 3-acetil-2-oxazolidinona.

En la tabla 15 se presentan los valores de la ordenada en el origen (b), la pendiente (m) y la entalpía de sublimación a la temperatura media experimental para cada celda así como el valor promedio obtenidos para los compuestos 2O y 3A2O. Los valores de la ordenada y la pendiente calculados con la ecuación (27) se obtuvieron realizando un análisis de regresión lineal con un nivel de confianza del 95 %, el cual es recomendado para una dispersión aleatoria en los gráficos de todos los residuales (residual = valor estimado – valor experimental) cuyos valores son pequeños indicando un buen ajuste al modelo lineal de los datos experimentales. Las incertidumbres asociadas a estos valores corresponden a la desviación estándar de la pendiente obtenida para todos los valores experimentales.

Tabla 15. Resultados obtenidos a partir de la ecuación (27) para 2-oxazolidinona y 3-acetil-2-oxazolidinona.

Celda	$\frac{T_{med}}{K}$	b	$\frac{m}{K}$	$\frac{\Delta_{sub}H_{T_{med}}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
2-oxazolidinona				
1		20.00 ± 0.46	-10595.41 ± 152.03	88.10 ± 1.26
2		19.47 ± 0.75	-10013.58 ± 249.71	83.26 ± 2.08
3	334.15	19.11 ± 0.61	-9754.34 ± 204.85	81.10 ± 1.70
4		19.22 ± 0.50	-9652.15 ± 165.80	80.25 ± 1.38
Promedio		19.45 ± 0.58	-10003.87 ± 193.10	83.18 ± 1.61
3-acetil-2-oxazolidinona				
1		21.84 ± 0.34	-10321.02 ± 107.20	85.81 ± 0.89
2		21.96 ± 0.34	-9991.74 ± 106.32	83.08 ± 0.88
3	314.15	21.56 ± 0.31	-9741.18 ± 97.32	80.99 ± 0.81
4		20.68 ± 0.42	-9347.40 ± 131.48	77.72 ± 1.09
Promedio		21.51 ± 0.35	-9850.33 ± 110.58	81.90 ± 0.92

La corrección de la entalpía de sublimación a la temperatura de 298.15 K se realizó a partir de la ecuación (29), donde la diferencia entre las capacidades caloríficas molares de la fase sólida y de la fase gaseosa ($\Delta_s^g C_{p,m}$) se obtienen de la expresión (40), ecuación propuesta por Chickos *et al.* [92] donde los valores de las capacidades caloríficas de la fase sólida se determinan experimentalmente por calorimetría diferencial de barrido.

$$\Delta_s^g C_{p,m} = -[0.75 + 0.15C_{p,m}(s)] \quad (40)$$

En la tabla 16 se presentan los resultados obtenidos para la diferencia de capacidades caloríficas, la entalpía de sublimación a temperatura media experimental y la entalpía de sublimación a 298.15 K, así como la temperatura media experimental a la que se realizaron las determinaciones de los compuestos derivados del oxazol.

Tabla 16. Resultados obtenidos a partir de las ecuaciones (29) y (40) de los compuestos derivados del oxazol.

Compuesto	$\frac{T_{med}}{K}$	$\frac{\Delta_s^g C_p}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{\Delta_{sub} H_{T_{med}}}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{sub} H_{T_{298.15 K}}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
2O	334.15	-17.86	83.18 ± 1.61	83.82 ± 1.61
3A2O	314.15	-25.73	81.90 ± 0.92	82.31 ± 0.92

La entalpía de sublimación se define como la cantidad de energía necesaria para que un mol de compuesto en su estado estándar pase de la fase sólida a la fase gaseosa a presión constante [76]. En la tabla 16, se puede ver que el compuesto 2O requiere mayor energía para realizar este cambio de fase en comparación con el compuesto sustituido 3A2O, conservando la misma tendencia presentada con los datos de entalpía de fusión.

Con base en los resultados mostrados en la tabla 16, se confirma la discusión de los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido para este par de compuestos, ya que la entalpía de cambio de fase es mayor en el compuesto 2O debido a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, fenómeno que no experimenta el compuesto 3A2O.

4.5. Entalpía de formación estándar en fase gaseosa

Como se ha mencionado, el reporte de las propiedades termoquímicas de moléculas orgánicas generalmente se realiza en fase gaseosa, con el fin de estudiar las estabilidades intrínsecas de éstas, sin la presencia de alguna red cristalina o fuerzas intermoleculares.

A partir de los valores de entalpía de formación en fase condensada y entalpía de sublimación a 298.15 K se calcula la entalpía de formación estándar en fase gaseosa, aplicando la ecuación:

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(298.15 \text{ K}) \quad (41)$$

La tabla 17 muestra el resultado de la aplicación de la ecuación (41) así como los valores empleados para el cálculo de las entalpías de formación de la fase gaseosa para los compuestos derivados del oxazol. La incertidumbre asociada a la entalpía de formación de la fase gaseosa corresponde a la desviación estándar total que incluye la incertidumbre de la entalpía de formación de la fase sólida y la incertidumbre de la entalpía de sublimación.

Tabla 17. Entalpías de formación molar estándar de la fase sólida y gaseosa de los compuestos derivados del oxazol a $p^\circ = 10^5$ Pa y $T = 298.15$ K.

Compuesto	$\frac{\Delta_f H^\circ (\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}} H^\circ (T_{298.15 \text{ K}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^\circ (\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2O	-430.30 ± 0.48	83.82 ± 1.61	-346.48 ± 1.68
3A2O	-616.48 ± 0.81	82.31 ± 0.92	-534.17 ± 1.23

La diferencia entre los valores de las entalpías de formación de la fase condensada y de la fase gaseosa para cada uno de los compuestos se debe a las interacciones intermoleculares en la fase sólida, cuya contribución energética se representa por la entalpía de sublimación.

Al no considerar este tipo de interacción en la fase gaseosa, la diferencia en las entalpías de formación de la fase gaseosa para estas moléculas se debe principalmente a interacciones intramoleculares. En el compuesto 3A2O se pueden presentar interacciones intramoleculares de tipo puente de hidrógeno entre el carbonilo de la posición 2 con los hidrógenos del grupo acetilo de la posición 3, lo cual puede hacer más estable a la molécula; mientras que la molécula 2O no muestra este tipo de interacciones, por lo tanto presenta una entalpía de formación mayor.

Asimismo, puede verse de los resultados expuestos en la tabla 17, que se mantiene la misma tendencia tanto en la entalpía de formación de la fase sólida como en la entalpía de formación de la fase gaseosa para este par de compuestos, siendo mayor para el compuesto 2O.

5. Conclusiones

- A través de calorimetría diferencial de barrido se determinó experimentalmente la fracción molar (x), capacidad calorífica molar (C_p), temperatura de fusión (T_{fus}) y entalpía de fusión ($\Delta_{fus}H$) de 4 compuestos derivados de 1,3-azoles saturados: 2-oxazolidinona (2O); 3-acetil-2-oxazolidinona (3A2O); 5-fenil-5-metil-2,4-imidazolidinediona (55IMD) y 5,5-difenil-2,4-imidazolidinediona (5DIMD).
- Se determinó experimentalmente la energía de combustión específica estándar ($\Delta_c U^\circ$) de los cuatro compuestos en estudio mediante calorimetría de combustión de bomba estática. A partir de los valores obtenidos se calculó la energía de combustión molar estándar ($\Delta_c U^\circ$), la entalpía de combustión molar estándar ($\Delta_c H^\circ$) y la entalpía de formación molar estándar ($\Delta_f H^\circ$) en fase condensada para cada compuesto.
- Se determinó la entalpía de sublimación ($\Delta_{sub}H$) a una temperatura media experimental de dos compuestos derivados del oxazol aplicando el método de efusión de Knudsen. A partir de estos resultados se derivó su entalpía de sublimación a 298.15 K.
- En todas las determinaciones experimentales se obtuvieron resultados con incertidumbres bajas y buena reproducibilidad.
- Se calculó la entalpía de formación molar estándar ($\Delta_f H^\circ$) en fase gaseosa para los compuestos 2-oxazolidinona y 3-acetil-2-oxazolidinona.
- Con base en los resultados obtenidos, se estableció una relación entre la estructura y las propiedades termoquímicas determinadas. Se confirmó que los compuestos derivados del oxazol presentan valores de entalpía de formación en fase condensada menores que los derivados del imidazol. Además en los derivados del oxazol, la presencia de interacciones intramoleculares disminuye la entalpía de formación. El carácter electrodonador del grupo metilo disminuye la entalpía de formación de las moléculas estabilizándolas por efecto inductivo.

6. Referencias

- [1] Real Academia Española (2001). Diccionario de la lengua española 22^a ed. <http://www.rae.es/rae.html>, Consultado el 19 de mayo de 2014.
- [2] A. González Arias, Lat. Am. J. Phys. Educ. 2 (2008) 275-276.
- [3] A. González Arias, RIE 38/2 (2006).
- [4] M. V. Roux and M. Temprado, in Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 5, Recent Advances, Techniques and Applications, (Eds. M. E. Brown and P. K. Gallagher), Elsevier, Amsterdam, (2008) Ch. 14.
- [5] I. N. Levine, Fisicoquímica, Mc Graw Hill, 5^a ed. 1 (2004) pp. 55, 168-182, 442-444.
- [6] R. Clausius, Annalen der Physik und Chemie. 79 (1850) pp. 368-397, 500-524.
- [7] W. Thomson, Transactions of the Royal Society of Edinburgh. 20 (1851) pp. 261-268, 289-298.
- [8] M. A. V. Ribeiro da Silva, J. Therm. Anal. Calorim. 100 (2010) 373-374.
- [9] L. Médard, H. Tachoire, Histoire de La Thermochimie, Prélude à la Thermodynamique Chimie Publications de L'Université de Provence, France, (1994).
- [10] W. Hemminger and S. M. Sarge, in Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 1, Principles and Practice, (Ed. M. E. Brown), Elsevier, Amsterdam, (1998) Ch. 1.
- [11] K. Hofmann The chemistry of heterocyclic compounds, Imidazole and its derivatives Part I (1953) 213-238.
- [12] L. A. Paquette, Fundamentos de química heterocíclica, Limusa, (2008) pp. 9, 189-199.
- [13] J. Mentado, H. Flores, P. Amador, J. Chem. Thermodyn. 40 (2008) 1106-1109.
- [14] H. Flores, E. A. Camarillo, J. Mentado, Thermochim. Acta 493 (2009) 76-79.
- [15] H. Flores, J. Mentado, E. A. Camarillo, A. Ximello, P. Amador, Struct. Chem. 24 (2013) 2083-2088.
- [16] Juan Mentado Morales, Tesis Doctoral "Estudio termoquímico de 2-R-(azoles y benzazoles)". BUAP (2009).
- [17] Hugo Sánchez Romero, Tesis de Licenciatura "Determinación de la entalpía de combustión y de formación del 4,5-dimetiltiazol y 2,4,5-trimetiltiazol". BUAP (2011).

- [18] Gastón Perdomo León, Tesis de Licenciatura “Determinación de la energía de combustión de algunos derivados de isoxazoles por calorimetría de combustión de bomba estática”. BUAP (2011).
- [19] Fernando Ramos Mendoza, Tesis de Licenciatura “Termoquímica de los ácidos 2-furancarboxílico, 2-pirrolcarboxílico y 2-tiofencarboxílico”. BUAP (2011).
- [20] Juan Manuel Ledo Vidal, Tesis de Licenciatura “Estudio termoquímico de algunos derivados de la imidazolidina”. BUAP (2011).
- [21] Gastón Perdomo León, Tesis de Maestría “Termoquímica de la formación de isoxazoles”. BUAP (2013).
- [22] J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, Blackwell Science, 4^a ed. (2000) 402-430.
- [23] N. Selvakumar, D. Srinivas, M. K. Khera, M. S. Kumar, R. N. V. S. Mamidi, H. Sarnaik, C. Charavaryamath, B. S. Rao, M. A. Raheem, J. Das, J. Iqbal, R. Rajagopalan, *J. Med. Chem.* 45 (2002) 3953-3962.
- [24] D. J. Diekema, R. N. Jones, *Drugs* 59 (2000) 7-16.
- [25] A. W. Frahm, H. H. J. Hager, F. v. Bruchhausen, M. Albinus, H. Hager: *Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis: Folgeband 4: Stoffe A-K.*, Birkhäuser, (1999).
- [26] R. Hoogenboom, F. Wiesbrock, U.S. Schubert, *Polym. Mater.: Sci. Eng.* 93 (2005) 894-895.
- [27] S. Yian, US patent, 7, 153, 971 (2006).
- [28] M. G. Madariaga, S. Swindells, *Antimicrob. Agents Chemother.* 51 (2007) 1130.
- [29] T. R. Rodgers, M. P. Lamontagne, A. Markovac, A. B. Ash, *J. Med. Chem.* 20 (1977) 591-594.
- [30] T. Anger, D. J. Madge, M. Mulla, D. Riddall, *J. Med. Chem.* 44 (2001) 115-137.
- [31] S. Suzen, E. Buyukbingol, *Farmaco* 55 (2000) 246-248.
- [32] M. Dhanawat, A. G. Banerjee, S. K. Shrivastava *Med. Chem. Res.* 21 (2012) 2807-2822.
- [33] E. Kleinpeter, *Struct. Chem.* 8 (1997) 161-173.
- [34] N. Alouane, A. Boutier, C. Baron, E. Vrancken, P. Mangeney, *Synthesis* 5 (2006) 885-889.
- [35] H. Le Chatelier, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 104 (1887) 1443; *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallog.* 10 (1887) 204.
- [36] P. J. Haines, M. Reading and F. W. Wilburn, in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 1, Principles and Practice*, (Ed. M. E. Brown), Elsevier, Amsterdam, (1998) Ch. 5.
- [37] R. C. Mackenzie, *Thermochim. Acta* 73 (1984) 307-367.

- [38] J. L. McNaughton, C. T. Mortimer, *Calorimetría Diferencial de Barrido*, Perkin Elmer Corporation Norwalk, Connecticut, Serie 2, 10 (1975).
- [39] D. C. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, Reverté, 3ª ed. (2007) pp. 37, 80.
- [40] M. E. Brown, *J. Chem. Edu.* 56 (1979) 310-313.
- [41] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger and H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag (2003) pp. 147, 241-244.
- [42] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry. A molecular approach*, University Science Books, (1997) 783.
- [43] P. A. Rock, *Chemical Thermodynamics*, University Science Books, (1983) 55-56.
- [44] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2ª ed. (2000) 388-389.
- [45] M. J. O'Neill, *Anal. Chem.* 38 (1966) 1331-1336.
- [46] L. Chiu, H. Liu, M. Li, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 631-636.
- [47] L. Becker, O. Aufderhaar, J. Gmehling, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 661-665.
- [48] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic compounds*, Academic Press Inc. London, (1970).
- [49] W. Zielenkiewicz, in *Calorimetry* (Ed. P. Gierycz), Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, Warszawa, (2005).
- [50] R. B. Kemp, in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 1, Principles and Practice, (Ed. M. E. Brown), Elsevier, Amsterdam, (1998) Ch. 14.
- [51] E. Calvet and H. Prat, *Recent Progress in Microcalorimetry*, (Ed. and transl. by H. A. Skinner), Pergamon Press, Oxford, (1963).
- [52] M. Laffite, in *Combustion Calorimetry*, (Eds. S. Sunner and M. Mansson), Pergamon Press, Oxford, (1979) Ch. 17.
- [53] H. Flores, P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 1019-1024.
- [54] Informe de calibración KM0013-07 KGLM metrología, Puebla, Pue. (2007).
- [55] R. Kaus, T. Nangel, *Quality Assurance in Analytical Chemistry* (2003).
- [56] National Institute of Standards and Technology, *Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid (Calorimetric Standard)*, (2007) 1-4.
- [57] I. Wadso, *Science Tools*, 13 (1966) 33-39.

- [58] W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, in *Experimental Thermochemistry*, (Ed. F. D. Rossini), Interscience, New York, (1956) Ch. 5.
- [59] S. Sunner, in *Combustion Calorimetry*, (Eds. S. Sunner and M. Mansson), Pergamon Press, New York, (1979) Ch. 2.
- [60] E. W. Washburn, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 10 (1933) 525-558.
- [61] E. J. Prosen, National Bureau of Standards, Report No. 1119.
- [62] W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, *J. Phys. Chem.* 56 (1954) 152-162.
- [63] A. J. Head, W. D. Good, in *Combustion Calorimetry*, (Eds. S. Sunner and M. Mansson), Pergamon Press, Oxford, (1979) Ch. 9.
- [64] M. T. Vieyra-Eusebio, A. Rojas, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 5008-5018.
- [65] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 28 (1909) 75-130.
- [66] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 28 (1909) 999-1016.
- [67] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 29 (1909) 179-193.
- [68] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 34 (1911) 593-656.
- [69] I. N. Levine, *Fisicoquímica*, Mc Graw Hill, 5ª ed. 2 (2004) 593-595.
- [70] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778-787.
- [71] P. Clausing, *Ann. Phys.* 12 (1932) 961-989.
- [72] Adrián Eduardo Medina Favela, Tesis de Maestría "Implementación de metodologías para la determinación de entalpías de sublimación y vaporización". BUAP (2007).
- [73] W. D. Good, J. L. Lacina, J. P. McCollough, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5589-5591.
- [74] Karina Salas López, Tesis de Maestría "Estudio termoquímico de norfuraneol y furaneol". BUAP (2013).
- [75] R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. P. Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres, *Thermochim. Acta*, 331 (1999) 93-204.
- [76] K. W. Whitten, R. E. Davis, M. L. Peck, G. G. Stanley, *Chemistry*, CENGAGE Learning, 9ª ed. (2010) Ch. 13.
- [77] J. W. Turley, *Acta Cryst.* B28 (1972) 140-143.
- [78] W. Hückel, J. Datow, E. Simmersbach, *Z. Physik. Chem.* A186 (1940) 129-179.
- [79] L. Hunter, J. A. Marriott, *J. Chem. Soc.* (1941) 777-786.
- [80] F. Yu, C. H. Schwalbea, D. J. Watkin, *Acta Cryst.* C60 (2004) 714-717.

-
- [81] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5525-5534.
- [82] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 10887-10893.
- [83] M. E. Wieser, M. Berglund, *Pure Appl. Chem.* 81 (2009) 2131-2156.
- [84] B. Van Eerdenbrugh, J. Vermant, J. A. Martens, L. Froyen, J. Van Humbeeck, P. Augustijns, G. Van den Mooter, *J. Pharm. Sci.* 98 (2009) 2091-2103.
- [85] W. D. Good, N. K. Smith, *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 102-106.
- [86] P. Amador, M. Y. Mata, H. Flores, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 90-905.
- [87] The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11 (1982) Supplement No. 2.
- [88] J. D. Cox, D. D. Wagman, in: V. A. Mendvedev (Ed.), *CODATA Key values for thermodynamics*, Hemisphere, New York, (1989).
- [89] G. Olofsson, in *Combustion Calorimetry*, (Eds. S. Sunner and M. Mansson), Pergamon Press, Oxford, (1979) Ch. 6.
- [90] M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. V. Ribeiro da Silva, V. L. S. Freitas, M. V. Roux, P. Jiménez, M. Temprado, J. Z. Dávalos, P. Cabildo, R. M. Claramunt, J. Elguero, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 386-393.
- [91] M. V. Roux, M. Temprado, P. Jiménez, C. Foces-Foces, R. Notario, A. R. Parameswar, A. V. Demchenko, J. S. Chickos, C. A. Deakyne, A. K. Ludden, J. F. Liebman, *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 10772-10778.
- [92] J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 271-278.