



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**INSTITUTO DE CIENCIAS (ICUAP)**  
**POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

---

**“TERMOQUÍMICA DE BENZOATOS DE ETILO Y METILO”**

**TESIS**

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

**ÁREA FISICOQUÍMICA**

**PRESENTA**

**M. C. JUAN MANUEL LEDO VIDAL**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DR. HENOC FLORES SEGURA**





**BUAP**

**A QUIEN CORRESPONDA:**

Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. María Patricia Amador Ramírez, Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, Dr. Aarón Rojas Aguilar, Dr. Roberto Portillo y Reyes y la Dra. María das Dores M. C. Ribeiro da Silva, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **“Termoquímica de benzoatos de etilo y metilo”**, que presenta el alumno **M.C. Juan Manuel Ledo Vidal** para obtener el grado de Doctorado en Ciencias Químicas, bajo la dirección del Dr. Henoc Flores Segura.

Se extiende la presente a los cinco días del mes de octubre del año dos mil dieciocho.

**ATENTAMENTE**

Dra. María Patricia Amador Ramírez

Dr. Julio Manuel Hernández Pérez

Dr. Aarón Rojas Aguilar

Dr. Roberto Portillo y Reyes

Dra. María das Dores M. C. Ribeiro da Silva





Este trabajo de tesis se desarrolló en el Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, bajo la dirección del Dr. Henoc Flores Segura. Se realizó una estancia de investigación en el Laboratorio de Termoquímica del Centro de Investigación en Química del Departamento de Química y Bioquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto, Portugal, bajo la dirección de la Dra. Vera L. S. Freitas y la Dra. Maria das Dores M. C. Ribeiro da Silva. Todo con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de la beca con número de registro 268318.





---

Este trabajo ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

1. J. Manuel Ledo, Henoc Flores, J.M. Solano-Altamirano, Fernando Ramos, Julio M. Hernández-Pérez, E. Adriana Camarillo, Brenda Rabell, M. Patricia Amador. Experimental and theoretical study of methyl n-hydroxybenzoates. *J. Chem. Thermodyn.* 124 (2018) 1-9.
2. J. Manuel Ledo, Henoc Flores, Julio M. Hernández-Pérez, Fernando Ramos, E. Adriana Camarillo, J.M. Solano-Altamirano. Gas-phase enthalpies of formation of ethyl hydroxybenzoates: An experimental and theoretical approach. *J. Chem. Thermodyn.* 116 (2018) 176-184.
3. Fernando Ramos, J. Manuel Ledo, Henoc Flores, E. Adriana Camarillo, Jaime Carvente, M. Patricia Amador. Evaluation of sublimation enthalpy by thermogravimetry: Analysis of the diffusion effects in the case of methyl and phenyl substituted hydantoin. *Thermochim. Acta* 655 (2017) 181-193.

Adicionalmente, durante el trabajo doctoral se realizaron las siguientes publicaciones:

4. Henoc Flores, J. Manuel Ledo, Julio M. Hernández-Pérez, E. Adriana Camarillo, Jacinto Sandoval-Lira, M. Patricia Amador. Thermochemical and theoretical study of 2-oxazolidinone and 3-acetyl-2-oxazolidinone. *J. Chem. Thermodyn.* 102 (2016) 386-391.
5. J. Manuel Ledo, E. Adriana Camarillo, Henoc Flores, Fernando Ramos, Aarón Rojas. Energies of combustion and enthalpies of formation of 5-methyl-5-phenylhydantoin and 5,5-diphenylhydantoin. *J. Therm. Anal. Calorim.* 123 (2016) 2391-2396.

---

Los resultados parciales de este trabajo han sido presentados en:

1. 3<sup>er</sup> Coloquio Nacional de Calorimetría, Análisis Térmico y Termoquímica. Puerto Ángel, San Pedro Pochutla, Oax. Abril 2018.
2. XXXII Congreso Nacional de Termodinámica. México, D.F. Septiembre 2017.
3. XXXI Congreso Nacional de Termodinámica. Durango, Dgo. Septiembre 2016.
4. 2<sup>o</sup> Coloquio Nacional de Calorimetría, Análisis Térmico y Termoquímica. Puebla, Pue. Abril 2016.
5. 50<sup>o</sup> Congreso Mexicano de Química y 34<sup>o</sup> Congreso Nacional de Educación Química. Querétaro, Qro. Octubre 2015.
6. XXX Congreso Nacional de Termodinámica. Pachuca, Hgo. Septiembre 2015.

---

*A mi madre*

*Mi motivación para seguir adelante.*

*“Calorimetry is the art of measuring the heat effects involved in chemical, physical or biological processes”*

*Manuel A. V. Ribeiro da Silva.*



---

## *Agradecimientos*

Al Grupo de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas, con quiénes a lo largo de diez años he compartido grandes experiencias. En especial al Dr. Henoc Flores por la confianza puesta en mí desde el primer día y por todo lo que me ha enseñado.

El desarrollo de este trabajo habría resultado más complicado sin el generoso apoyo de muchas personas que han compartido conmigo sus conocimientos y experiencias. A Fernando Ramos por su buena disposición para colaborar siempre en mis proyectos, por su ayuda con el análisis de datos termogravimétricos y por ser un amigo leal. A Brenda Rabell por su impecable trabajo en la parte final de los experimentos de combustión. A todos mis amigos que colaboraron en esta etapa de mi formación, por tantas anécdotas y aprendizaje juntos, y por convertirse en mi segunda familia. Gracias amigos, que digo amigos, ¡hermanos! ustedes saben quiénes son.

Al Grupo de Físicoquímica Orgánica Teórica, por su colaboración con la parte computacional. Al Dr. Julio Manuel Hernández por su tiempo para la revisión de esta tesis, por sus aportaciones tanto al trabajo como a mi formación académica y por cumplir siempre todas nuestras peticiones. Al Dr. Juan Manuel Solano por su contribución con el análisis de la densidad electrónica y por el apoyo en la redacción de los artículos.

Se agradece al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México perteneciente a la red de laboratorios nacionales de CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica.

Al Dr. Aarón Rojas por ser parte del comité tutorial de este proyecto, por su tiempo invertido, por los comentarios que permitieron enriquecer el trabajo, por sus consejos y enseñanzas y por el apoyo prestado para iniciar este proyecto de investigación. Asimismo, a todos los miembros de su laboratorio por su ayuda durante mi estancia: Tania Sánchez, Octavio Cruz, Javier Hernández y Myriam Campos.

Con mucho cariño, a la profesora Dra. Maria das Dores Ribeiro da Silva por su apoyo, confianza y por la oportunidad de permitirme ser parte de su equipo de trabajo durante nueve meses en Oporto. Por su entusiasmo para ser parte de la comisión revisora del trabajo y realizar tan largo viaje para ser parte del jurado. Por el tiempo que me ofreció y por todas sus enseñanzas. Muito obrigado sempre.

---

A la Dra. Vera L. S. Freitas, por todo el apoyo y disposición prestados para realizar el trabajo sin contratiempos. Por todas sus enseñanzas, sus consejos y por estar siempre dispuesta a compartir sus conocimientos, no solo de química. Mi más grande admiración y respeto.

Al Centro de Investigación en Química del Departamento de Química y Bioquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto, Portugal, por crear las condiciones necesarias para el desarrollo del trabajo experimental realizado en el período septiembre de 2016 a julio de 2017. A todos sus integrantes por su apoyo para la realización del trabajo y por hacerme sentir como en casa durante mi estadía en Oporto, en especial a las doctoras Ana Luisa Ribeiro, Ana Rita Almeida, Juliana Oliveira, por toda su ayuda, meninas siempre las llevaré en el corazón.

Mi más sincero agradecimiento y respeto a los profesores que formaron parte de la comisión revisora y jurado de este trabajo: Dra. María Patricia Amador Ramírez, Dr. Roberto Portillo y Reyes, Dra. Maria das Dores Ribeiro da Silva, Dr. Aarón Rojas Aguilar y Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, por el tiempo dedicado a la revisión y por todos sus comentarios, consejos y aportaciones a esta tesis.

A la familia Díaz Inzunza, por sus consejos, sus ánimos y por dejarme ser parte de su familia, en especial a Nayeli y a Nicté, por estar siempre, incondicionalmente.

A Leopoldo Castro y Andrés Camacho, por ser mis maestros y buenos amigos, por estar siempre al pendiente durante mi tiempo en la universidad.

A mis amigos quiénes a lo largo de los años han estado siempre ahí, y con quiénes he compartido muchas experiencias y cuyos consejos y opiniones siempre han enriquecido mi vida: Saúl, Oscar y Raymundo, gracias por su apoyo cada uno desde su trinchera.

A Xia, por estar oportunamente, por todo su apoyo, paciencia y por sus ánimos en esta etapa mi formación.

Finalmente, quiero expresar mi gratitud, amor y respeto a mis padres y hermanos por todo su apoyo y paciencia siempre; con especial atención a mi madre por permitirme cumplir mis sueños, por todo su esfuerzo y apoyo incondicional para poder realizar una meta más en mi vida.

---

## Índice General

Índice de tablas.....	xv
Índice de figuras .....	xix
Resumen.....	xxi
Abstract .....	xxiii
Introducción .....	1
1.1. Objetivos .....	5
1.1.1. General .....	5
1.1.2. Particulares .....	5
1.2. Antecedentes .....	6
1.3. Materiales y control de pureza .....	7
2. Calorimetría diferencial de barrido .....	10
2.1. Generalidades .....	10
2.2. Calibración .....	13
2.3. Determinación de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión por DSC .....	14
2.4. Determinación de capacidad calorífica por DSC .....	16
2.5. Desarrollo experimental .....	19
2.5.1. Determinación experimental de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión por DSC .....	19
2.5.2. Determinación experimental de la capacidad calorífica por DSC.....	22
3. Calorimetría de combustión .....	25
3.1. Generalidades .....	25
3.2. Calorimetría de combustión en bomba estática.....	26
3.3. Calibración del calorímetro de combustión.....	27
3.4. Calorímetro de combustión de bomba estática CC-BUAP .....	29
3.4.1. Desarrollo experimental CC-BUAP.....	30
3.5. Calorímetro de combustión de bomba estática CC-NPL .....	31
3.5.1. Desarrollo experimental CC-NPL .....	33
3.6. Materiales auxiliares y prueba del calorímetro de combustión .....	35
3.7. Resultados de un experimento de combustión .....	37
3.7.1. Energía de combustión estándar.....	38
3.7.2. Entalpía de formación molar estándar.....	43

---

4. Determinación de las entalpías de cambio de fase .....	45
4.1. Generalidades .....	45
4.2. Método de efusión de Knudsen .....	46
4.2.1. Equipo de efusión de Knudsen.....	48
4.2.2. Desarrollo experimental de efusión de Knudsen.....	54
4.2.3. Resultados de los experimentos de efusión .....	55
4.2.4. Determinación de la entropía y la energía de Gibbs de sublimación molares estándar ..	56
4.3. Análisis termogravimétrico .....	57
4.3.1. Equipo de análisis termogravimétrico .....	58
4.3.2. Desarrollo experimental de TGA .....	59
4.3.3. Resultados de los experimentos de termogravimetría .....	60
4.4. Microcalorimetría Calvet .....	63
4.4.1. Equipo de microcalorimetría Calvet.....	64
4.4.2. Desarrollo experimental de microcalorimetría Calvet .....	67
4.4.3. Calibración del microcalorímetro Calvet .....	69
4.4.4. Tratamiento de los resultados experimentales de microcalorimetría Calvet.....	71
4.4.4.1. Correcciones al estado estándar .....	71
4.4.4.2. Cálculo de la entalpía de cambio de fase molar estándar .....	74
5. Análisis y discusión de resultados.....	76
5.1. Calorimetría diferencial de barrido .....	76
5.2. Calorimetría de combustión .....	79
5.3. Determinación de las entalpías de cambio de fase .....	90
5.3.1. Análisis termogravimétrico .....	90
5.3.2. Efusión de Knudsen .....	102
5.3.3. Microcalorimetría Calvet .....	110
5.4. Entalpía de formación estándar en fase gaseosa .....	121
Conclusiones .....	130
Apéndice I .....	131
Bibliografía .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

## Índice de Tablas

No.	Descripción	Pág.
1.1	Compuestos de estudio.	3
1.2	Compuestos en estudio y resultados de pureza.	8
4.1	Parámetros de los orificios de efusión utilizados en cada celda.	49
5.1	Propiedades de los compuestos de estudio obtenidas por DSC.	74
5.2	Resultados de los experimentos de calibración del calorímetro de combustión CC-BUAP con ácido benzoico (AB) a $T = 298.15$ K.	76
5.3	Resultados de los experimentos de calibración del calorímetro de combustión CC-NPL con ácido benzoico (AB) a $T = 298.15$ K.	76
5.4	Resultados de los experimentos de combustión de ácido succínico (AS) a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	77
5.5	Resultados de los experimentos de combustión de 2HBE a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	78
5.6	Resultados de los experimentos de combustión de 3HBE a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	78
5.7	Resultados de los experimentos de combustión de 4HBE a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	79
5.8	Resultados de los experimentos de combustión de 2HBM a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	79
5.9	Resultados de los experimentos de combustión de 3HBM a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	80
5.10	Resultados de los experimentos de combustión de 4HBM a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	80
5.11	Resultados de los experimentos de combustión de 2MBM a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	81
5.12	Resultados de los experimentos de combustión de 4MBM a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	81
5.13	Resultados de los experimentos de combustión de 2NBM a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	82
5.14	Resultados de los experimentos de combustión de 3NBM a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	82
5.15	Resultados de los experimentos de combustión de 4NBM a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	83
5.16	Resultados de los experimentos de combustión de 2ABE a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	83
5.17	Resultados de los experimentos de combustión de 3ABE a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	84
5.18	Resultados de los experimentos de combustión de 4ABE a $p^\circ = 0.1$ MPa y $T = 298.15$ K.	84
5.19	Energía y entalpía molar estándar de combustión y entalpía molar estándar de formación de los compuestos en estudio a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.	85

5.20	Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 2HBE.	87
5.21	Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 3HBE.	88
5.22	Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 4HBE.	89
5.23	Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 2HBM.	90
5.24	Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 3HBM.	91
5.25	Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 4HBM.	92
5.26	Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 2MBM.	93
5.27	Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 4MBM.	94
5.28	Entalpías de vaporización a la temperatura experimental y entalpías de cambio de fase a $T = 298.15$ K.	96
5.29	Resultados experimentales de efusión de Knudsen para 3NBM.	97
5.30	Resultados experimentales de efusión de Knudsen para 4NBM.	98
5.31	Resultados experimentales de efusión de Knudsen para 4ABE.	98
5.32	Parámetros de la ecuación de Clausius–Clapeyron para los compuestos estudiados por el método de efusión de Knudsen y valores calculados de entalpía y entropía a la temperatura media experimental $T_{med}$ .	102
5.33	Entalpías $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ , entropías $\Delta_{cr}^g S_m^\circ$ , y energías de Gibbs $\Delta_{cr}^g G_m^\circ$ , molares estándar ( $p^\circ = 0.1$ MPa) de sublimación, y presiones de vapor $p$ , a $T = 298.15$ K para 3NBM, 4NBM y 4ABE.	103
5.34	Resultados obtenidos en los experimentos de calibración del microcalorímetro Calvet para el proceso de vaporización a $T = 365.59$ K utilizando undecano como sustancia de referencia.	106
5.35	Resultados obtenidos en los experimentos de vaporización de decano como sustancia de prueba por microcalorimetría Calvet.	106
5.36	Resultados obtenidos en los experimentos de calibración del microcalorímetro Calvet para el proceso de vaporización a $T = 375.79$ K utilizando undecano como sustancia de referencia.	107
5.37	Resultados obtenidos en los experimentos de vaporización de decano como sustancia de prueba por microcalorimetría Calvet.	107
5.38	Resultados obtenidos en los experimentos de calibración del microcalorímetro Calvet para el proceso de sublimación a $T = 373.84$ K utilizando dibenzotiofeno como sustancia de referencia.	108
5.39	Resultados obtenidos en los experimentos de calibración del microcalorímetro Calvet para el proceso de vaporización a $T = 373.89$ K utilizando dibenzotiofeno como sustancia de referencia.	108
5.40	Resultados obtenidos en los experimentos de calibración del microcalorímetro Calvet para el proceso	109

de fusión a  $T = 373.78$  K utilizando dibenzotiofeno como sustancia de referencia.

5.41	Resultados obtenidos en los experimentos de fusión de vanilina como sustancia de prueba por microcalorimetría Calvet.	109
5.42	Resultados obtenidos en los experimentos de vaporización de vanilina como sustancia de prueba por microcalorimetría Calvet.	110
5.43	Resultados obtenidos en los experimentos de sublimación de vanilina como sustancia de prueba por microcalorimetría Calvet.	110
5.44	Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de vaporización de 2NBM.	111
5.45	Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de vaporización de 2ABE.	111
5.46	Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de vaporización de 3ABE.	112
5.47	Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de fusión de 4ABE.	112
5.48	Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de vaporización de 4ABE.	113
5.49	Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de sublimación de 4ABE.	113
5.50	Entalpías de vaporización y de sublimación a $T = 298.15$ K para los compuestos estudiados por microcalorimetría Calvet.	114
5.51	Entalpías de formación molares estándar en fase condensada, entalpías de transición de fase molares estándar y entalpías de formación en fase gaseosa, experimentales y teóricas, para los compuestos estudiados, a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.	116
5.52	Incrementos entálpicos en fase gaseosa ( $\Delta\Delta H$ ) para el intercambio H/OH en el anillo bencénico, a $T = 298.15$ K.	120
5.53	Incrementos entálpicos en fase gaseosa ( $\Delta\Delta H$ ) para el intercambio H/NH <sub>2</sub> en el anillo bencénico, a $T = 298.15$ K.	121
5.54	Incrementos entálpicos en fase gaseosa ( $\Delta\Delta H$ ) para el intercambio H/OCH <sub>3</sub> en el anillo bencénico, a $T = 298.15$ K.	122
5.55	Incrementos entálpicos en fase gaseosa ( $\Delta\Delta H$ ) para el intercambio H/NO <sub>2</sub> en el anillo bencénico, a $T = 298.15$ K.	123
A1	Capacidades caloríficas molares estándar, a presión constante, de los compuestos estudiados en estado gaseoso, para diferentes temperaturas.	125



## Índice de Figuras

No.	Descripción	Pág.
2.1	Esquema de un DSC de flujo de calor con sistema de medición de tipo torre.	11
2.2	Esquema de un DSC de compensación de potencia.	12
2.3	Región de baja concentración de un diagrama de fases eutéctico simple.	15
2.4	Termograma característico obtenido por el método de los dos pasos para la determinación de $C_p$ .	18
2.5	a) DSC Q2000 TA Instruments, b) horno y portaceldas del equipo.	19
2.6	Termograma característico de la fusión de 3HBE obtenido en el DSC Q2000 TA Instruments.	20
2.7	a) DSC 8000 Perkin Elmer, b) portaceldas independientes del equipo.	21
2.8	Termograma característico de capacidad calorífica obtenido en el DSC 8000 Perkin Elmer.	22
3.1	Esquema del calorímetro de combustión de bomba estática CC-BUAP.	28
3.2	Esquema del calorímetro de combustión de bomba estática CC-NPL.	31
3.3	Tubos de absorción de $CO_2$ CC-NPL.	33
3.4	Termograma característico obtenido a partir de un experimento de combustión.	35
3.5	Ciclo termodinámico para el cálculo de $\Delta_c U^\circ$ .	39
4.1	Ciclo termodinámico de la dependencia de la entalpía de sublimación con la temperatura.	45
4.2	Equipo de efusión de Knudsen.	47
4.3	Esquema del sistema de efusión de Knudsen.	47
4.4	Celdas de efusión. Esquema de la vista superior y lateral.	48
4.5	Cámara de sublimación.	49
4.6	Esquema de la cámara de sublimación, vista lateral y superior.	50
4.7	Bomba difusora de aceite Cryo-Cooled Diffstak Edwards CR160.	51
4.8	Esquema de los bloques de aluminio (hornos), vista lateral y superior.	52
4.9	TGA Q500 TA Instruments.	56
4.10	Termogramas característicos de los experimentos de termogravimetría para 2MBM y 4MBM.	58
4.11	Esquema de la celda calorimétrica dentro de un bloque metálico rodeada de dos termopilas.	60

4.12	Microcalorímetro Calvet de alta temperatura Setaram HT1000D.	62
4.13	Esquema del microcalorímetro Calvet.	62
4.14	Esquema de una celda calorimétrica del microcalorímetro Calvet.	63
4.15	Curva típica obtenida en un experimento de transición de fase.	65
4.16	Ciclo termodinámico de la relación entre las entalpías de cambio de fase a diferentes presiones y una temperatura dada.	69
4.17	Ciclo termodinámico para calcular la entalpía de cambio de fase estándar a $T = 298.15$ K.	72
5.1	Gráficos de $\ln(dm/dt \cdot T)$ en función de $1/T$ para las series de los compuestos HBEs, HBMs y MBMs.	95
5.2	Representación gráfica de $\ln p$ en función de $1/T$ para cada conjunto de valores obtenidos en las celdas de efusión para el compuesto 3NBM.	99
5.3	Representación gráfica de $\ln p$ en función de $1/T$ para cada conjunto de valores obtenidos en las celdas de efusión para el compuesto 4NBM.	100
5.4	Representación gráfica de $\ln p$ en función de $1/T$ para cada conjunto de valores obtenidos en las celdas de efusión para el compuesto 4ABE.	101
5.5	Estructura cristalina del 4ABE en la que se aprecian los enlaces de hidrógeno intermoleculares.	103
5.6	Estructura cristalina del 3NBM.	104
5.7	Estructura cristalina del 4NBM.	104
5.8	Representación esquemática de los valores obtenidos de las entalpías de formación en fase gaseosa para los compuestos estudiados en este trabajo.	117
5.9	Características topológicas de los dos conformeros más estables para a) 2HBE y b) 2HBM.	118
5.10	Características topológicas de los cuatro conformeros más estables para 2ABE.	119

---

## RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio termoquímico de ocho compuestos derivados del benzoato de metilo y seis compuestos derivados del benzoato de etilo. Las entalpías de formación molares estándar en fase condensada se determinaron a partir de los resultados de la energía de combustión obtenidos mediante calorimetría de combustión en bomba estática. Los datos de las entalpías molares de sublimación y vaporización fueron obtenidos mediante el método de efusión de Knudsen y/o microcalorimetría Calvet o por análisis termogravimétrico. Los valores de las entalpías de formación molares estándar en fase condensada y las entalpías de cambio de fase permitieron calcular las entalpías de formación molares estándar en fase gaseosa a  $T = 298.15$  K. Los valores obtenidos de las entalpías de formación en fase gaseosa fueron comparados con los resultados obtenidos por el Grupo de Físicoquímica Orgánica Teórica de la BUAP, estando los dos conjuntos de resultados en buena concordancia. Finalmente, se analizó la relación estructura – energía de los compuestos estudiados, evaluando el efecto energético debido al cambio de sustituyente en diferentes posiciones de un anillo aromático.



## ABSTRACT

In this work a thermochemical study of eight compounds derived from methyl benzoate and six compounds derived from ethyl benzoate is presented. The standard molar enthalpies of formation in condensed phase were determined from the results of the energy of combustion obtained by static bomb combustion calorimetry. The data of the molar enthalpies of sublimation and vaporization were obtained by the Knudsen effusion method and/or Calvet microcalorimetry, or by thermogravimetric analysis. The values of the standard molar enthalpies of formation in condensed phase and the standard molar phase change enthalpies allowed to calculate the standard molar enthalpies of formation in gas phase at  $T = 298.15$  K. The obtained values of the gas phase enthalpies of formation were compared with the results obtained by the Group of Theoretical Organic Physical Chemistry of the BUAP, being the two sets of results in good agreement. Finally, the structure-energy relationship of the studied compounds was analyzed, evaluating the energetic effect due to the substituent change in different positions of an aromatic ring.



## INTRODUCCIÓN

La Termoquímica es una rama de la Termodinámica que estudia los fenómenos de transferencia de energía que acompañan a los procesos físicos y a las reacciones químicas. Su estudio es de gran importancia ya que a través de dichos cambios energéticos se obtiene información, tal como: energías de enlace, relaciones energía – estructura, estabilidades relativas y reactividad de las moléculas, entre otras.

En particular, la Termoquímica Molecular (o Energética Molecular) se ocupa del estudio de la estabilidad termodinámica de las moléculas y los enlaces químicos. Este conocimiento es útil en varias áreas de la ciencia y la tecnología, pero su importancia principal es la contribución que proporciona a la comprensión de lo que es, tal vez, el tema más fundamental en Química: las relaciones energía – estructura. Estas propiedades están estrechamente relacionadas, ya que la energía asociada con una estructura particular depende de los átomos, tipos de enlace y ángulos que la forman [1, 2].

Por tanto, uno de los objetivos de una investigación termoquímica es obtener propiedades energéticas de diversos compuestos, que se puedan relacionar con su estructura molecular. Estas propiedades pueden ser utilizadas en campos más aplicados como: la química industrial, para la mejora de rutas de síntesis orgánica; en el diseño de equipos y reactores para la mejora de los procesos de producción; en la industria de los alimentos; en la industria farmacéutica; en química ambiental; en la industria de los combustibles e incluso en la industria bélica.

Una de las propiedades más importantes es la entalpía de formación. El conocimiento de ésta en la fase gaseosa es esencial para la interpretación de las características energéticas y estructurales de los compuestos estudiados. Las entalpías de formación en fase gaseosa proporcionan una medida de la estabilidad termodinámica relativa de las moléculas, las cuales están relacionadas estrechamente con sus estructuras respectivas.

Por otro lado, existen propiedades termoquímicas reportadas en la literatura especializada para una gran variedad de moléculas orgánicas [3-8]. Sin embargo, la determinación experimental de éstas para los compuestos de reciente síntesis no se realiza a la misma velocidad con la que estos se sintetizan día con día.

¿Qué herramientas están disponibles para estudiar la relación entre la energía y la estructura de las moléculas y los enlaces? Actualmente, existen muchas y diversas que se han usado y se están utilizando para investigar la estabilidad relativa de las especies químicas, tanto desde un punto de vista teórico como experimental. El profesor Manuel A. V. Ribeiro da Silva definió la calorimetría como *el arte de medir* los efectos del calor involucrados en procesos químicos, físicos o biológicos [9]. El desarrollo de técnicas calorimétricas ha permitido investigar y establecer esta relación estructura – energía mediante la determinación de propiedades termoquímicas de las moléculas.

Desde hace tres décadas el Grupo de Termoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto, y recientemente el Grupo de Termoquímica de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y el Grupo de Termoquímica del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional, son de los pocos grupos de trabajo a nivel mundial, que realizan estudios energéticos sistemáticos de diversos conjuntos de compuestos orgánicos, con el fin de determinar parámetros termoquímicos de alta precisión. Los resultados de estos estudios se traducen en un gran número de trabajos ya publicados, que contribuyen a mejorar el conocimiento de las propiedades de estos compuestos, así como establecer las relaciones entre estructura y energía y, complementariamente, aportar información a las bases de datos de propiedades termoquímicas existentes.

Con el fin de establecer relaciones estructura – energía a partir de propiedades termoquímicas, surgió el interés de estudiar ésteres derivados del ácido benzoico, bajo el proyecto titulado “Termoquímica de derivados de benzoatos de etilo y metilo”. Este conjunto de compuestos, cuyas estructuras se presentan en la tabla 1.1, comprende derivados del benzoato de metilo con sustituyentes hidroxilo (–OH), nitro (–NO<sub>2</sub>) y metoxilo (–OCH<sub>3</sub>) en diferentes posiciones del anillo aromático. Además, derivados del benzoato de etilo sustituidos con grupos amino (–NH<sub>2</sub>) e hidroxilo (–OH). Con esto, se busca estudiar el efecto del cambio de sustituyente y posición del mismo entre las moléculas de estudio.

El trabajo se desarrolló en dos etapas, la primera consistió en el estudio de los compuestos con fórmula molecular C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>O<sub>c</sub> en el Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP. La segunda etapa fue el estudio de los compuestos con fórmula C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>O<sub>c</sub>N<sub>d</sub> y se realizó en el Centro de Investigación en Química del Departamento de Química y Bioquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto, Portugal.

Tabla 1.1. Compuestos de estudio.

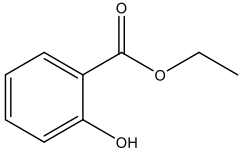
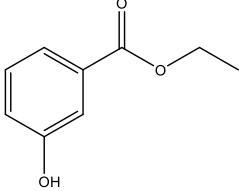
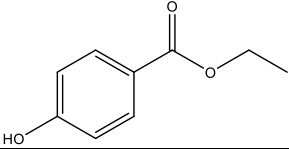
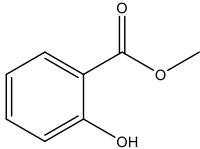
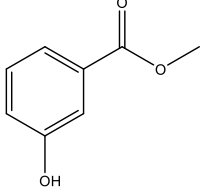
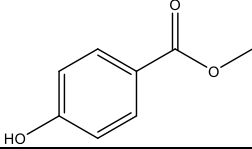
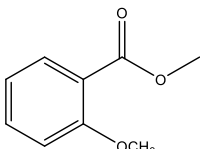
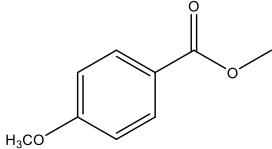
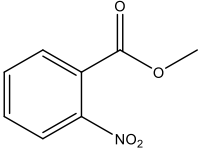
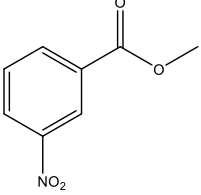
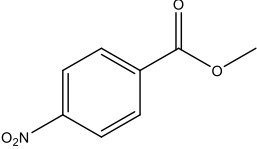
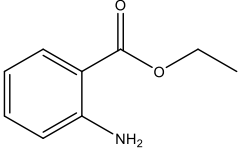
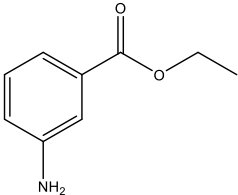
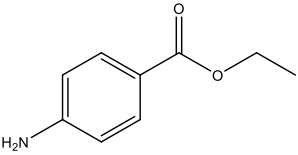
Nombre	Fórmula molecular CAS	Estructura molecular
<i>Hidroxibenzoatos de etilo (HBEs)</i>		
2-hidroxibenzoato de etilo (2HBE)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> 118-61-6	
3-hidroxibenzoato de etilo (3HBE)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> 7781-98-8	
4-hidroxibenzoato de etilo (4HBE)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> 120-47-8	
<i>Hidroxibenzoatos de metilo (HBMs)</i>		
2-hidroxibenzoato de metilo (2HBM)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> 119-36-8	
3-hidroxibenzoato de metilo (3HBM)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> 19438-10-9	
4-hidroxibenzoato de metilo (4HBM)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> 99-76-3	
<i>Metoxibenzoatos de metilo (MBMs)</i>		
2-metoxibenzoato de metilo (2MBM)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> 606-45-1	
4-metoxibenzoato de metilo (4MBM)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> 121-98-2	

Tabla 1.1. Compuestos de estudio. (Continuación)

Nombre	Fórmula molecular CAS	Estructura molecular
<i>Nitrobenzoatos de metilo (NBM)</i>		
2-nitrobenzoato de metilo (2NBM)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> 606-27-9	
3-nitrobenzoato de metilo (3NBM)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> 618-95-1	
4-nitrobenzoato de metilo (4NBM)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> 619-50-1	
<i>Aminobenzoatos de etilo (ABEs)</i>		
2-aminobenzoato de etilo (2ABE)	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> 87-25-2	
3-aminobenzoato de etilo (3ABE)	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> 582-33-2	
4-aminobenzoato de etilo (4ABE)	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> 94-09-7	

En los siguientes cuatro capítulos se describen las metodologías y procedimientos experimentales utilizados para la determinación de las propiedades termoquímicas de los compuestos estudiados. En el capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos y la discusión de estos, y finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo y algunas consideraciones finales.

## 1.1. Objetivos

### 1.1.1. General

Realizar un estudio termoquímico de compuestos derivados de benzoatos de etilo y metilo, con el fin de establecer una relación entre las propiedades energéticas y la estructura de los mismos.

### 1.1.2. Particulares

1. Determinar la fracción molar, temperatura de fusión, entalpía de fusión y capacidad calorífica molar de los compuestos en estudio mediante calorimetría diferencial de barrido.
2. Obtener experimentalmente la energía de combustión específica estándar de cada uno de los compuestos de interés usando calorimetría de combustión de bomba estática.
3. Calcular los valores de energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar en fase condensada para los compuestos propuestos.
4. Determinar experimentalmente la entalpía de cambio de fase de los compuestos en estudio.
5. A partir de los resultados experimentales, derivar la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa para los compuestos de trabajo.
6. Establecer una correlación entre las propiedades termoquímicas obtenidas y la estructura molecular de cada uno de los compuestos.

## 1.2. Antecedentes

Durante las últimas tres décadas, el estudio termoquímico de diferentes familias de compuestos orgánicos ha sido una actividad relevante en varios laboratorios, para obtener datos confiables a partir de los cuales se puedan establecer las relaciones entre las características energéticas y estructurales las moléculas [10].

Por ejemplo, hay muchos reportes en la literatura sobre la estabilidad del enlace fenólico y cómo esta estabilidad se ve afectada por el número, naturaleza y posición de los sustituyentes en el anillo aromático [11-14]. Ribeiro da Silva y colaboradores [10, 15] han realizado estudios energéticos de hidroxibenzaldehídos y sus derivados, con el fin de complementar los datos termoquímicos experimentales de compuestos derivados del fenol con un sustituyente carbonilo en la estructura.

Almeida y colaboradores [16-20] han determinado presiones de vapor y caracterizado transiciones de fase obteniendo entalpías de fusión, vaporización y sublimación; además han encontrado enlaces de hidrógeno intermoleculares en ésteres derivados del ácido benzoico, a decir de *p*-ciano, *p*-formil, *p*-metil, *p*-nitro, *p*-halo, y *n*-aminobenzoatos de metilo.

Por tanto, con el fin de continuar el estudio de compuestos aromáticos sustituidos, en este trabajo se estudian los etil y metil ésteres derivados del ácido benzoico, sustituidos con grupos amino, nitro, metoxi e hidroxilo en diferentes posiciones del anillo aromático (Tabla 1.1).

Estos compuestos son utilizados ampliamente en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica. En particular, aquellos sustituidos con un grupo hidroxilo en la posición 4 conocidos comúnmente como parabenos, son empleados como conservadores en productos de higiene personal debido a sus propiedades antimicrobianas de amplio espectro. Por otro lado, los compuestos sustituidos en la posición 2, conocidos como salicilatos, se utilizan como materia prima en la elaboración de fragancias y saborizantes de diversos productos, por ejemplo en cosméticos, artículos de limpieza y de tocador [21-25].

Asimismo, los nitrobenzoatos de metilo presentan actividad fungicida y se utilizan en la fabricación de pesticidas, colorantes, explosivos y disolventes industriales. Sin embargo, al eliminar

estos compuestos, se acumulan en el medio ambiente como contaminantes y pueden causar efectos mutagénicos y citotóxicos en los mamíferos [26-28].

El 2-aminobenzoato de metilo es uno de los compuestos que le confieren el sabor intenso a los vinos de Borgoña Pinot noir [29], también es usado como repelente de aves para la protección de cultivos [30]. El 3-aminobenzoato de etilo es utilizado como anestésico para la sedación de peces y anfibios [31-34]. El compuesto 4-aminobenzoato de etilo, conocido comúnmente como benzocaína, es un anestésico tópico comercializado en forma de geles, aerosoles, ungüentos, soluciones y pastillas, para aliviar el dolor de una variedad de afecciones leves de la piel y mucosas superficiales, tales como, dolor de garganta, quemaduras solares, irritación vaginal o rectal, aftas e irritación de la boca y las encías [35-36].

Por otro lado, los metoxibenzoatos de metilo son los componentes principales de los desechos resultantes del prensado de aceitunas en la obtención de aceite de oliva [37]. El compuesto 4MBM se puede encontrar como componente volátil en muchas plantas y hongos [38-40]. Los metoxibenzoatos además son utilizados como aromatizantes y saborizantes artificiales en la industria cosmética y alimentaria [38, 41].

### 1.3. Materiales y control de pureza

Los compuestos estudiados fueron productos comerciales suministrados por Aldrich con una pureza marcada de 99 % o superior. La mayoría de los compuestos fueron sometidos a un proceso de purificación antes de llevar a cabo cualquier otra determinación experimental. Posteriormente, su pureza fue verificada mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para los compuestos HBEs, HBMs y MBMs; y por cromatografía de gases (GC) para los NBMs y ABEs.

Los compuestos cristalinos 3HBE, 4HBE, 3HBM, 4HBM, 4MBM, 3NBM, 4NBM y 4ABE fueron purificados mediante sublimación bajo presión reducida. Las sustancias líquidas 2NBM y 2ABE se purificaron mediante destilación fraccionada bajo presión reducida; mientras que el compuesto 3ABE, el cual es sólido a temperaturas bajas, se purificó primero en fase sólida por sublimación bajo presión reducida. Posteriormente, la fase líquida del compuesto purificado se destiló de manera fraccionada a presión reducida. Después del proceso de destilación las muestras

líquidas fueron almacenadas en atmósfera de nitrógeno. Los compuestos líquidos 2HBE, 2HBM y 2MBM se utilizaron sin purificación adicional.

La pureza de los compuestos con fórmula  $C_aH_bO_cN_d$  fue determinada mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Agilent 4890 equipado con una columna capilar HP-5 (15 m de longitud y 0.530 mm de diámetro interno, constituida de 5 % de difenilo y 95 % de dimetilpolisiloxano) y un detector de ionización de llama alimentado por hidrógeno ( $28 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). El gas de arrastre usado fue una mezcla de nitrógeno ( $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) y aire comprimido ( $307 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). La descripción de la determinación de pureza por DSC para los compuestos con fórmula  $C_aH_bO_c$  se describe a detalle en el capítulo 2 del presente trabajo. La tabla 1.2 muestra la pureza inicial reportada por el proveedor así como los datos de pureza obtenidos experimentalmente; como se puede ver, con excepción del compuesto 2MBM, todos los compuestos estudiados presentan una pureza mayor al 99.9 %.

Tabla 1.2. Compuestos en estudio y resultados de pureza.

Compuesto	Pureza inicial <sup>a</sup>	Método de purificación	Pureza final <sup>b</sup>	Método de análisis
2HBE (l)	0.999	Ninguno	0.9994	DSC
3HBE (cr)	0.999	Sublimación	0.9998	DSC
4HBE (cr)	0.999	Sublimación	0.9999	DSC
2HBM (l)	0.999	Ninguno	0.9996	DSC
3HBM (cr)	0.999	Sublimación	0.9999	DSC
4HBM (cr)	0.998	Sublimación	0.9997	DSC
2MBM (l)	0.996	Ninguno	0.9977	DSC
4MBM (cr)	0.999	Sublimación	0.9999	DSC
2NBM (l)	0.998	Destilación	0.9999	GC
3NBM (cr)	0.999	Sublimación	0.9999	GC
4NBM (cr)	0.999	Sublimación	0.9999	GC
2ABE (l)	0.998	Destilación	0.9999	GC
3ABE (l)	0.99	Sublimación - Destilación	0.9996	GC
4ABE (cr)	0.996	Sublimación	0.9999	GC

<sup>a</sup> Certificado de análisis del proveedor.

<sup>b</sup>Valor determinado experimentalmente.

## 2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

### 2.1. Generalidades

Los cambios físicos y químicos que sufre un material generalmente pueden ser inducidos aumentando o disminuyendo la temperatura del mismo. Cada vez que un material experimenta un cambio de estado físico o reacciona químicamente, se absorbe o libera energía en forma de calor.

En 1887, Le Chatelier [42] mostró que estos cambios 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 diversos minerales, por lo cual es reconocido por realizar el primer programa de investigaciones termoanalíticas [43].

En 1899, Roberts-Austen [44] 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, mejoró la sensibilidad del instrumento al medir la diferencia de temperatura ( $\Delta T_{SR}$ ) 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 – *Differential Thermal Analysis*) que mostró, con notable sensibilidad, las transiciones del hierro durante su enfriamiento.

La naturaleza termoquímica de los cambios producidos en un material durante su calentamiento o enfriamiento fue reconocida a partir de los experimentos de Le Chatelier. A partir de entonces, comenzó el desarrollo de metodologías que permiten realizar mediciones de temperatura o energía en función del tiempo. Asimismo, con 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 – *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica de análisis térmico 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 barrido de temperatura. Esta técnica permite conocer propiedades como la fracción molar o pureza de un compuesto,

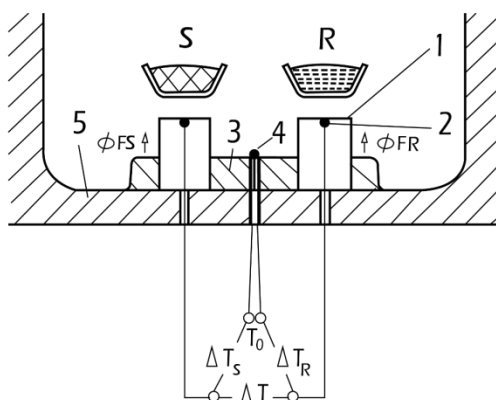
temperaturas vítreas, entalpías de cambio de fase, entre otras. Asimismo, con esta técnica es posible realizar estudios de transiciones de fase y polimorfismo.

Los calorímetros de barrido diferencial modernos están diseñados para determinar las entalpías de los procesos mencionados anteriormente y también para medir propiedades dependientes de la temperatura de las sustancias, como la capacidad calorífica. Esto se hace midiendo la diferencia entre el flujo de calor,  $\Phi$ , hacia una muestra (S) y a un material de referencia (R),  $\Delta\Phi = \Phi_S - \Phi_R = (dQ/dt)_S - (dQ/dt)_R$ , en función del tiempo o de la temperatura, mientras que tanto S como R están sometidos a un programa de temperatura controlado [45].

Dependiendo del principio de funcionamiento, los calorímetros se clasifican en dos categorías: calorímetros de flujo de calor y calorímetros de compensación de potencia.

En un dispositivo de flujo de calor, la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia se registra y se convierte en una diferencia en el flujo de calor a la muestra y a la referencia, usando un factor de calibración adecuado [45]. Comercialmente existen tres variantes dependiendo del sistema de medición: tipo disco, tipo cilindro y tipo torre.

En este trabajo se utilizó un DSC de flujo de calor con sistema de medición tipo torre. El rasgo característico de estos calorímetros es en que el flujo de calor pasa desde el fondo del horno a través de la chaqueta de dos cilindros de pared delgada hasta la parte superior de los mismos, los cuales funcionan como soporte de la muestra y de la referencia. El horno es más pequeño haciendo que el tiempo de respuesta térmica sea menor, lo que permite velocidades de calentamiento y enfriamiento más rápidas, en comparación con dispositivos de flujo de calor convencionales. La figura 2.1 muestra un esquema del DSC de flujo de calor. Además de las temperaturas de los soportes de la muestra y la referencia, en este tipo de sistema también se mide la temperatura en el medio de la placa inferior  $T_0$  (ver Fig. 2.1). Con estos datos, es posible determinar cantidades adicionales que son esenciales para el funcionamiento del DSC y corregir la influencia de la inercia térmica [46].

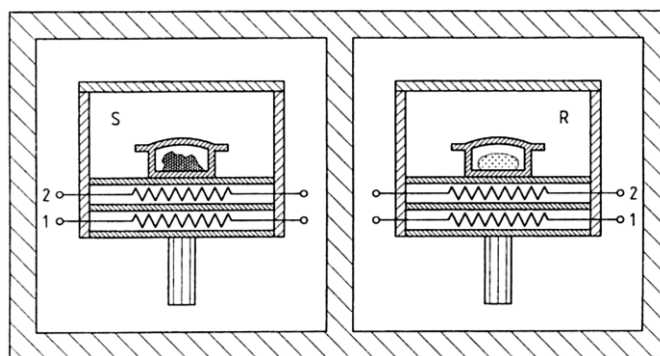


**Figura 2.1.** Esquema de un DSC de flujo de calor con sistema de medición de tipo torre (tomado de [46]).

1. Cilindros para la muestra S y la referencia R, 2. Área del termopar, 3. Estructura interna del horno,
4. Termopar, 5. Horno,  $\Delta T$ . Diferencia de temperatura de la plataforma,  $T_0$ . Temperatura del horno.

En un DSC de compensación de potencia, se mide directamente la diferencia de potencia suministrada a la muestra y a la referencia para mantenerlas a la misma temperatura.

En este tipo de calorímetros, los sistemas de calentamiento en los hornos de la muestra y la referencia son independientes. Por ello, el funcionamiento 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 [46]. En la figura 2.2 se muestra un esquema del diseño de los portaceldas de un DSC de compensación de potencia.



**Figura 2.2.** Esquema de un DSC de compensación de potencia (tomado de [46]).

S. Horno de muestra con crisol de muestra, R. Horno de referencia (análogo a S), 1. Resistencias de calentamiento, 2. Sensor de temperatura.

## 2.2. Calibración

La calibración es un requisito fundamental para cada estudio termoanalítico. Requiere el establecimiento de una relación definida cuantitativamente entre el valor indicado por el instrumento de medida y el valor correcto. La calibración de un calorímetro moderno se logra mediante la cuantificación de la señal producida cuando se genera una cantidad conocida de energía dentro del sistema. Las condiciones experimentales de la calibración y la medición deben coincidir lo más posible: no sólo la cantidad de energía a medir debe ser similar, también el intervalo de temperatura (o la temperatura de un sistema isotérmico) y el procedimiento deben ser lo más parecido posible entre los experimentos de calibración y de medición [47].

Idealmente, la energía para la calibración debe generarse eléctricamente, pero cuando la naturaleza del sistema calorimétrico hace que esto sea difícil de lograr, entonces se puede usar un material de referencia con un valor bien establecido de la propiedad en estudio, preferiblemente con un conocimiento de las incertidumbres de la medición. Cualquiera que sea el método de calibración empleado, se necesitan materiales de referencia para verificar los resultados y para garantizar que el equipo calibrado sea aplicable al tipo de material, reacción o proceso para el que está destinado y no esté sujeto a errores sistemáticos [47].

La calibración de un calorímetro diferencial de barrido consiste en determinar una constante de calibración, la cual relaciona los resultados obtenidos usando un material estándar con aquellos establecidos previamente para dicho material. Para este proceso se utilizan metales de pureza alta, con temperaturas y entalpías de fusión conocidas perfectamente, como materiales de referencia, por ejemplo, indio, estaño, zinc o plomo. La elección del material de referencia dependerá del intervalo de temperatura de trabajo.

El cálculo de la constante de calibración  $k$  se realiza mediante la ecuación (2.1), donde  $A_c$  es el área bajo la curva, la cual se obtiene a partir del termograma de fusión del material de referencia;  $m$  es la masa del material empleado;  $\Delta_{\text{fus}}H$  es la entalpía de fusión del material de referencia cuyo valor es conocido

$$k = \frac{\Delta_{\text{fus}}h \cdot m}{A_c} . \quad (2.1)$$

### 2.3. Determinación de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión por DSC

Para la determinación experimental de propiedades termodinámicas de manera exacta y precisa, se debe tener la certeza de que los datos obtenidos corresponden únicamente al compuesto de interés. Es por ello que se necesita que los compuestos a analizar tengan un grado de pureza elevado.

Para determinar la pureza de una muestra se utiliza la medida de la disminución de su temperatura de congelación. 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 utilizada presupone la existencia de 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 [46, 48, 49].

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 (2.2) [46]:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad (2.2)$$

donde  $\Delta_{\text{fus}}H$  es la entalpía de fusión molar estándar del disolvente puro, considerándola 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 (2.2) 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 (2.2) se transforma en la expresión (2.3):

$$x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left( \frac{T_0 - T}{T_0^2} \right). \quad (2.3)$$

La expresión (2.3) se conoce 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 2.3 [49].

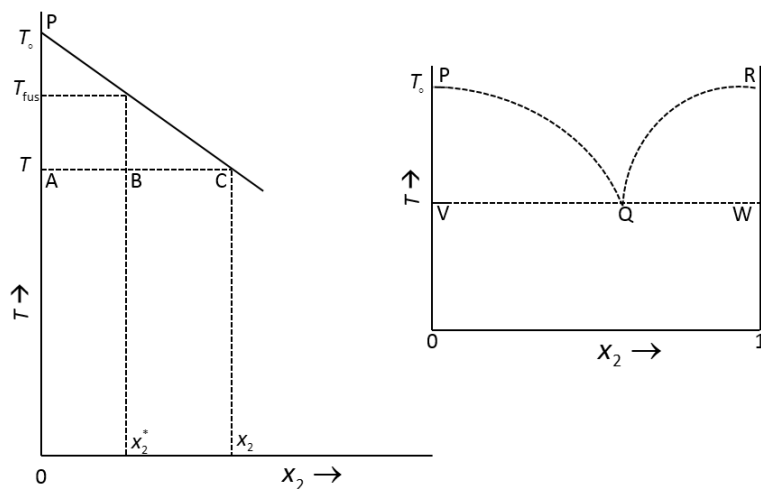
Se puede ver en la figura 2.3 que sólo cuando la muestra está completamente fundida, en  $T > T_{\text{fus}}$ , la fracción molar de impureza en el líquido,  $x_2$ , es la misma que en la muestra original,  $x_2^*$ . El valor  $x_2^*$  es el valor mínimo que alcanza  $x_2$ . En  $T < T_{\text{fus}}$ , 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 (2.3) se obtiene la ecuación (2.4)

$$F = \frac{x_2^*}{x_2} = \frac{T_0 - T_{\text{fus}}}{T_0 - T} = \frac{x_2^* R T_0^2}{\Delta_{\text{fus}}H (T_0 - T)}. \quad (2.4)$$

Reordenando términos se obtiene la ecuación (2.5), a partir de la cual, al graficar  $T$  en función de  $1/F$  se obtiene una línea recta, de cuya pendiente se puede determinar la cantidad de la impureza si se conocen los valores de temperatura y entalpía de fusión de la muestra. A partir de un

termograma de fusión de cada compuesto se obtienen los datos de la fracción fundida, temperatura de fusión y entalpía de fusión correspondientes

$$T = T_o - \left[ \frac{x_2^* RT_o^2}{\Delta_{\text{fus}} H} \right] \frac{1}{F} \quad (2.5)$$



**Figura 2.3.** Región de baja concentración de un diagrama de fases eutéctico simple (tomado de [49]).

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  $F = n_1/(n_s + n_l) = AB/(BC + AB) = AB/AC = x_2^*/x_2$ .

## 2.4. Determinación de capacidad calorífica por DSC

Una propiedad termodinámica importante de los sistemas es la capacidad calorífica. Se define la capacidad calorífica a  $X$  constante (donde  $X$  es una función termodinámica de estado) como la cantidad de energía requerida para elevar la temperatura de una sustancia en una cantidad diferencial. Cuanto mayor es la capacidad calorífica de un sistema, menor es el aumento de la temperatura del mismo que surge de la absorción de una determinada cantidad de energía en forma

de calor. Matemáticamente se define mediante la ecuación (2.6), donde  $C_X$  será una función de  $X$  y  $T$  [50]

$$C_X = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{q_X}{\Delta T} \right) = C_X(X, T). \quad (2.6)$$

La capacidad calorífica es una función de trayectoria; por ejemplo, su valor depende de si se calienta una sustancia a volumen constante o a presión constante. Si la sustancia se calienta a volumen constante, la energía suministrada en forma de calor es  $q_v$  y la capacidad calorífica se denota por  $C_v$ , dado que  $\Delta U = q_v$ ,  $C_v$  se expresa mediante la ecuación (2.7). En cambio, si la sustancia se calienta a presión constante, la energía suministrada en forma de calor es  $q_p = \Delta H$  y la capacidad calorífica que se denota por  $C_p$ , se expresa por la ecuación (2.8) [51]. Las capacidades caloríficas  $C_v$  y  $C_p$ , son una medida de la cantidad de energía que se debe añadir a una sustancia para producir un aumento dado de su temperatura. En este trabajo la capacidad calorífica determinada por DSC se midió a presión constante ( $C_p$ )

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \approx \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{q_v}{\Delta T}, \quad (2.7)$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \approx \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{q_p}{\Delta T}. \quad (2.8)$$

De acuerdo con su definición, la capacidad calorífica es una propiedad extensiva, proporcional a la masa de sustancia presente. Por lo tanto, la capacidad calorífica es referida a una cantidad de sustancia, 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 ( $c_p$ ) [52].

La capacidad calorífica es una de las propiedades más importantes de los materiales. Además de la calorimetría diferencial de barrido no hay otro método que permita determinarla en un intervalo amplio de temperatura rápidamente y con suficiente precisión y exactitud [46].

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. Esto se muestra en la ecuación (2.9), donde  $dH/dT$  es la velocidad de flujo de calor,  $m$  es la masa de

la muestra,  $C_p$  es la capacidad calorífica del material y  $dT/dt$  es la velocidad de calentamiento programada

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (2.9)$$

La capacidad calorífica puede obtenerse directamente a partir de la ecuación (2.9) si se conocen perfectamente los datos de velocidad de flujo de calor y de velocidad de calentamiento programada, los cuales normalmente no son exactos en el experimento si no se comparan con los un estándar. Para evitar errores en la medición, la velocidad de flujo de calor que es función de la temperatura se compara con la velocidad de flujo de calor hacia un material de referencia bajo las mismas condiciones de trabajo, de donde es posible obtener la capacidad calorífica en función de la temperatura [53, 54].

Existen varios métodos para determinar la capacidad calorífica por DSC, tales como: el clásico de comparación o de los tres pasos, el absoluto de los dos pasos y el de la temperatura modulada. En este trabajo se utilizó el método absoluto de los dos pasos que se describe a continuación [46].

En este método se realiza una calibración en energía y en temperatura con la finalidad de determinar un factor de calibración que es función de la temperatura,  $K_\phi(T)$ . Como material de referencia se utiliza zafiro sintético ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) de alta pureza, cuya capacidad calorífica es perfectamente conocida en un amplio intervalo de temperatura [47].

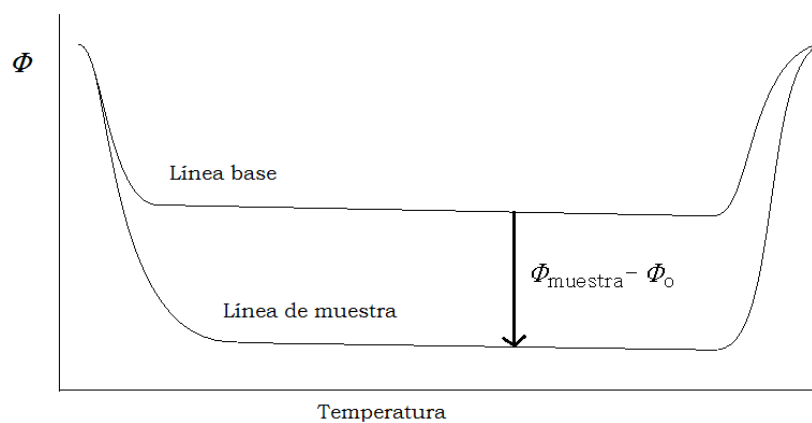
Una vez determinado el factor de calibración se realizan dos experimentos bajo las mismas condiciones, esto es, con la misma velocidad de calentamiento, en el mismo intervalo de temperatura, utilizando las mismas celdas de muestra y de referencia y manteniendo la celda de referencia vacía.

En el primero se colocan celdas vacías en los portaceldas de muestra y referencia, y se registra el flujo de energía en forma de calor de la línea base ( $\Phi_0$ ). Se repite el procedimiento colocando una cantidad conocida del compuesto de estudio en la celda de muestra y se registra el flujo de energía en forma de calor de la muestra ( $\Phi_{\text{muestra}}$ ).

La capacidad calorífica de la muestra puede ser determinada por la ecuación (2.10)

$$C_{p,muestra} = \frac{K_{\phi}(T) \cdot (\Phi_{muestra} - \Phi_0)}{\beta \cdot m_{muestra}}, \quad (2.10)$$

donde  $\beta$  es la velocidad media de calentamiento y  $m_{muestra}$  es la masa de la muestra empleada en el experimento. En la figura 2.4, se muestra un termograma característico obtenido con este procedimiento.



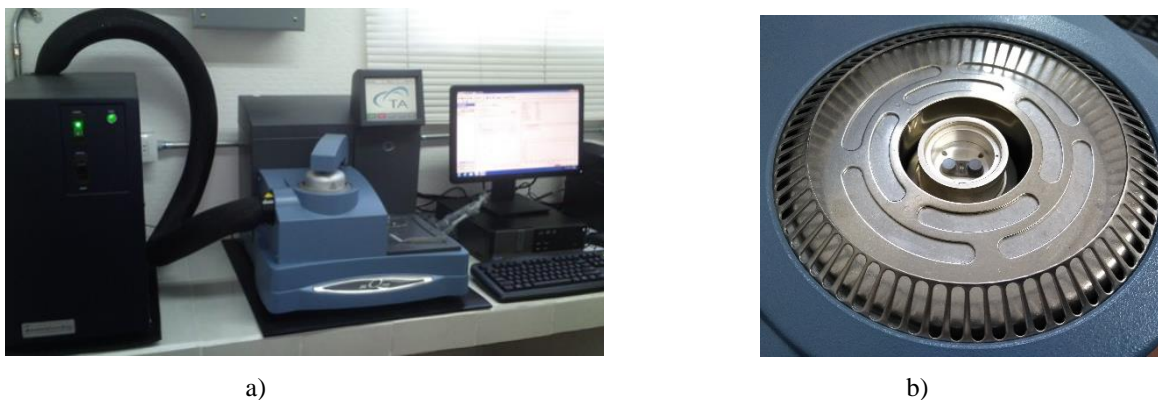
**Figura 2.4.** Termograma característico obtenido por el método de los dos pasos para la determinación de  $C_p$ .

## 2.5. Desarrollo experimental

### 2.5.1. Determinación experimental de fracción molar, temperatura y entalpía de fusión por DSC

La determinación de la fracción molar, la temperatura de fusión y la entalpía de fusión de los compuesto con fórmula molecular  $C_aH_bO_c$  se realizó en un calorímetro de flujo de calor DSC Q2000 de TA Instruments, mediante la técnica de fusión fraccionada y aplicando la ecuación de van't Hoff (2.3). Este equipo fue previamente calibrado en energía y en temperatura mediante la fusión de indio metálico de alta pureza [47-49]. Los compuestos con fórmula  $C_aH_bO_cN_d$  no fueron estudiados por esta técnica.

El calorímetro Q2000, mostrado en la figura 2.5, permite programar calentamientos controlados de forma lineal en un intervalo de 193 K hasta 990 K con diferentes velocidades de calentamiento. Este equipo alcanza una precisión de 0.1 % con una sensibilidad de  $0.2 \mu\text{W}$  y un control de temperatura de  $\pm 0.1 \text{ K}$ . Además, cuenta con un sistema de enfriamiento refrigerado (RCS90), para un mejor control de la temperatura.



**Figura 2.5.** a) DSC Q2000 TA Instruments, b) horno y portaceldas del equipo.

Para cada sustancia se realizó un primer calentamiento desde temperatura ambiente hasta 15 K por encima de la temperatura de fusión, a una velocidad de calentamiento de  $10.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Lo anterior con el fin de detectar transiciones, impurezas o algún otro efecto térmico en la muestra además de la fusión. No se observaron señales adicionales a la fusión para los compuestos en estudio, dentro de los límites de detección del equipo. Para el resto de los experimentos, el calentamiento se realizó a una velocidad de  $1.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  en un intervalo de 10 K antes y después de la temperatura de fusión.

Las celdas ocupadas en calorimetría diferencial de barrido están constituidas por materiales con conductividad térmica elevada, siendo el aluminio el metal más utilizado. En la celda de muestra se colocan entre 1 y 3 mg de compuesto. La referencia consiste en una celda vacía, con una masa similar a la que contiene la muestra. Todos los experimentos se realizaron con celdas de aluminio herméticas y bajo un flujo constante de nitrógeno de  $50 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . La masa de las

muestras analizadas fue medida con una microbalanza electrónica Mettler Toledo UMX2, (precisión de  $\pm 0.1 \mu\text{g}$ ).

Al final de los experimentos se obtienen termogramas de fusión similares al mostrado en la figura 2.6. En estos termogramas la señal del instrumento se registra en función de la temperatura o del tiempo. A partir de esta gráfica es posible conocer la fracción molar de la muestra, su temperatura y entalpía de fusión, utilizando el software *TA Universal Analysis*.

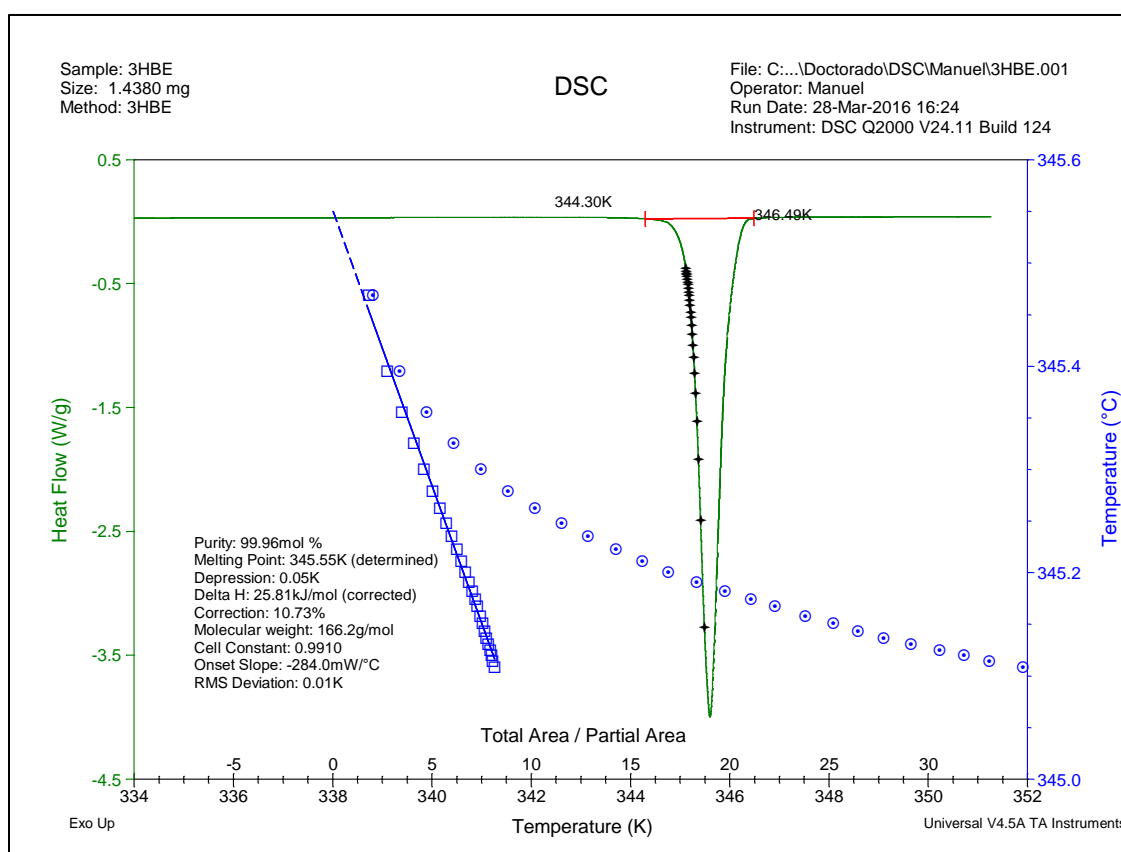
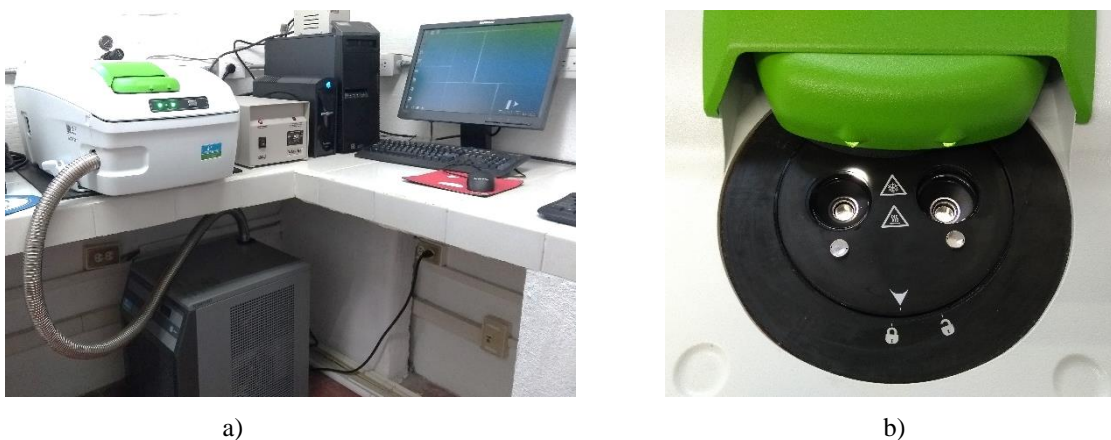


Figura 2.6. Termograma característico de la fusión de 3HBE obtenido en el DSC Q2000 TA Instruments.

### 2.5.2. Determinación experimental de la capacidad calorífica por DSC

La determinación de la capacidad calorífica en fase condensada a  $T = 298.15$  K de los compuestos con fórmula molecular  $C_aH_bO_c$  se realizó en un calorímetro de compensación de potencia DSC 8000 Perkin Elmer, mediante el método absoluto de los dos pasos y aplicando la ecuación (2.10) [46]. Este equipo, mostrado en la figura 2.7, opera en un intervalo de temperatura de 180 K hasta 873.15 K, tiene una sensibilidad de  $0.2 \mu\text{W}$  y alcanza una precisión y exactitud en la medición de la temperatura de  $\pm 0.05$  K. Además, cuenta con un sistema de enfriamiento Intracooler 2, para un mejor control de la temperatura.



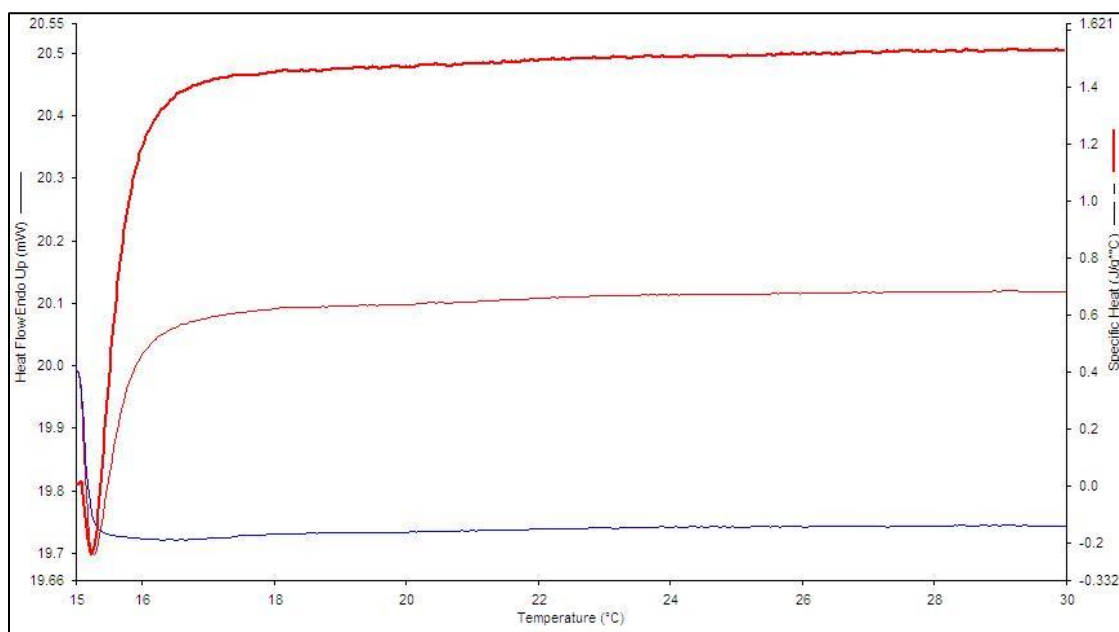
**Figura 2.7.** a) DSC 8000 Perkin Elmer, b) portaceldas independientes del equipo.

El equipo fue calibrado con zafiro sintético de alta pureza, como material de referencia [47], en el intervalo de temperatura de 288.15 K a 313.15 K con una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . La masa de las muestras analizadas fue de entre 5 y 10 mg. Todos los experimentos se realizaron con celdas de aluminio herméticas y bajo un flujo constante de nitrógeno de  $20 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

Los experimentos (calibración, línea base y línea de muestra) se realizaron bajo las mismas condiciones, mostradas a continuación:

- Con la misma velocidad de calentamiento, en el mismo intervalo de temperatura y con periodos isotérmicos al inicio y al término de cada calentamiento con el fin de estabilizar los puntos de equilibrio entre los experimentos.
- Usando 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 los hornos de los portaceldas.

Al finalizar los experimentos, se obtiene un termograma similar al de la figura 2.8, a partir de las señales de la línea base y la de muestra, con el software *Pyris*, y aplicando la ecuación (2.10) se obtiene la capacidad calorífica específica del compuesto a la temperatura de interés.



**Figura 2.8.** Termograma característico de capacidad calorífica obtenido en el DSC 8000 Perkin Elmer.



### 3. CALORIMETRÍA DE COMBUSTIÓN

#### 3.1. Generalidades

Uno de los objetivos de un experimento calorimétrico es la determinación de la diferencia energética (entalpía) entre dos estados bien definidos: un estado inicial y un estado final. Debido a la dificultad experimental para determinar entalpías de formación de manera directa, se aprovecha que ésta es una función de estado y se utilizan métodos experimentales en los cuales a partir de otras propiedades determinadas es posible obtener dichas entalpías de formación.

En la termoquímica de compuestos orgánicos, existen dos métodos para la determinación indirecta de entalpías de formación: la calorimetría de reacción y la calorimetría de combustión. La diferencia entre estos tipos de técnicas calorimétricas está relacionada con los cambios producidos en la estructura de las moléculas después de un experimento. En calorimetría de reacción, se determina la energía de una reacción química, generalmente en estas reacciones el esqueleto de carbono se mantiene. Por otro lado, en calorimetría de combustión hay una ruptura total de la estructura carbonada de las moléculas cuando éstas son quemadas en una atmósfera de oxígeno a presión alta y se mide la energía liberada por la reacción respectiva [2].

La calorimetría de combustión es el método experimental más utilizado para la determinación de energías de combustión y entalpías de formación de compuestos orgánicos y organometálicos, debido a la sencillez de la técnica y la buena exactitud de los resultados [3, 55].

“Los dispositivos utilizados para la determinación cuantitativa de los efectos del calor son los llamados calorímetros” [9]. Un calorímetro de combustión es el instrumento empleado para determinar la energía de la reacción de combustión de una sustancia. Bajo condiciones bien establecidas, las muestras se queman dentro de un recipiente de reacción a volumen constante, conocido como bomba de combustión, bajo una atmósfera de oxígeno a una presión de 3.04 MPa, para obtener una reacción completa. La bomba se encuentra rodeada por un fluido térmico, generalmente agua, y la energía liberada es cuantificada a través del incremento de la temperatura del agua.

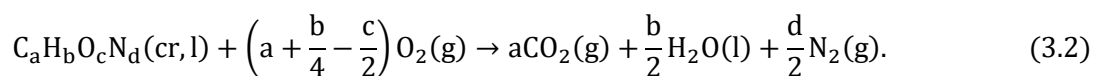
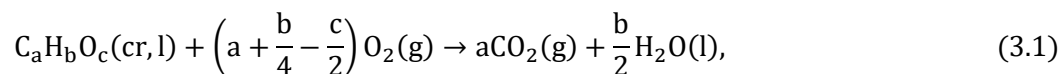
Actualmente existen diversos tipos de calorímetros de combustión [56, 57], tales como calorímetros de flama, calorímetros adiabáticos, calorímetros de conducción de calor. Sin embargo,

la mayoría de los calorímetros utilizados son de tipo isoperibólico. En estos dispositivos, el calorímetro está rodeado por una chaqueta que se mantiene a una temperatura constante, generalmente mayor a la del calorímetro y cercana a 298.15 K.

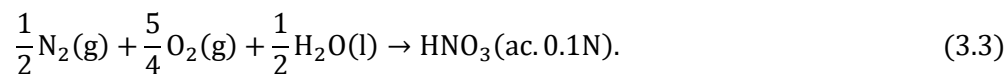
El sistema calorimétrico es la combinación de la bomba, el recipiente calorimétrico que contiene una cantidad conocida de agua y el equipo auxiliar que incluye un termistor, un agitador, una resistencia de calentamiento y cables de ignición. El intercambio de calor entre el sistema y los alrededores (chaqueta calorimétrica) depende de la diferencia de temperatura entre ellos 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.

### 3.2. Calorimetría de combustión en bomba estática

La calorimetría de combustión en bomba estática es la técnica más adecuada para el estudio de compuestos que tienen en su estructura átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y/o nitrógeno [3]. Un experimento de combustión es un proceso generalmente rápido y completo donde se obtiene un estado final bien definido, la conversión cuantitativa del compuesto en dióxido de carbono, agua y nitrógeno molecular se lleva a cabo de acuerdo con las ecuaciones (3.1) y (3.2)



Durante la combustión de compuestos con fórmula  $C_aH_bO_cN_d$ , aproximadamente el 90% del nitrógeno presente forma nitrógeno molecular como producto de la reacción. El 10% restante forma ácido nítrico acuoso de acuerdo a la ecuación (3.3) [58, 59]



La energía involucrada en la formación de ácido nítrico es una cantidad significativa en la energía total del proceso por lo que se debe cuantificar de manera precisa.

El trabajo experimental se desarrolló en dos calorímetros isoperibólicos de combustión de bomba estática. Para la primera parte del trabajo (compuestos con fórmula  $C_aH_bO_c$ ), los experimentos de combustión fueron realizados en el calorímetro del Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP (CC-BUAP). La segunda parte de los experimentos de combustión (compuestos con fórmula  $C_aH_bO_cN_d$ ) se llevó a cabo en el calorímetro del Centro de Investigación en Química del Departamento de Química y Bioquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto, Portugal (CC-NPL). Aunque ambos equipos son calorímetros de tipo isoperibólico, existen algunas diferencias en el diseño y el trabajo experimental que se describen más adelante.

### 3.3. Calibración del calorímetro de combustión

La calibración de un calorímetro de combustión consiste en obtener un valor conocido como equivalente calorimétrico,  $\epsilon(\text{calor})$ , el cual se define como la energía necesaria para elevar en una unidad la temperatura del calorímetro. A través de este proceso se determina la respuesta del equipo al aplicarle una cantidad conocida de energía mediante el incremento de temperatura del sistema.

El equivalente calorimétrico puede ser determinado de dos maneras, eléctricamente y químicamente. La primera técnica consiste en la transferencia de una determinada cantidad de energía eléctrica a través de una resistencia eléctrica colocada en la misma posición que el crisol de combustión. Sin embargo, este método tiene la desventaja de que es un proceso más complicado, y requiere el uso de otros dispositivos, además la mayoría de los calorímetros de tipo isoperibólico no están equipados para la calibración eléctrica [2, 60].

En la calibración química, se utiliza un material de referencia cuya energía de combustión certificada en atmósfera de oxígeno haya sido medida en un calorímetro calibrado eléctricamente [2]. Este método no requiere de dispositivos auxiliares además de que existe buena disponibilidad del material de referencia; por lo tanto es el método más utilizado para la determinación del equivalente calorimétrico.

El ácido benzoico es el único material de referencia utilizado para la calibración de un calorímetro de combustión. En este trabajo se utilizó ácido benzoico estándar (Reference Standard Material 39j) certificado por el National Institute of Standards and Technology (NIST) con una energía de combustión reportada de  $\Delta_c u = (-26434 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Este valor certificado de energía de combustión se obtiene bajo las siguientes condiciones certificadas por el NIST [61]:

- La reacción de combustión es referida a 25 °C.
- 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.
- La masa de muestra a quemar expresada en gramos es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en litros.
- 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.

La calibración del calorímetro debe respetar las condiciones anteriormente mencionadas; sin embargo, en caso de que se presenten pequeños desvíos, el valor certificado de la energía de combustión del ácido benzoico debe ser corregido multiplicando éste por el factor  $f$  expresado en la ecuación (3.4):

$$f = 1 + 10^{-6} \left[ 200(P - 3.0) + 42 \left( \frac{m_{AB}}{V} - 3 \right) + 30 \left( \frac{m_{H_2O}}{V} - 3 \right) - 45(T - 25) \right], \quad (3.4)$$

donde  $P$  es la presión inicial de oxígeno (MPa);  $m_{AB}$  es la masa de ácido benzoico (g);  $m_{H_2O}$  es la masa de agua colocada en la bomba (g);  $V$  es el volumen interno de la bomba ( $\text{dm}^3$ );  $T$  es la temperatura a la cual está referida la reacción (°C).

El valor del equivalente calorimétrico se obtiene a partir de la ecuación (3.5)

$$\varepsilon(\text{calor}) \cdot (-\Delta T_c) = \Delta U_{IBP} - \varepsilon_i(\text{cont}) \cdot (T_i - T_h) - \varepsilon_f(\text{cont}) \cdot (T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta U_{\text{ign}}, \quad (3.5)$$

donde  $\Delta T_c$  es el incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon_i(\text{cont})$  y  $\varepsilon_f(\text{cont})$  son las capacidades caloríficas de los contenidos inicial y final de la bomba, respectivamente;  $T_i$ ,  $T_f$  y  $T_h$  corresponden a las temperaturas inicial, final y de referencia, respectivamente;  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía asociada al

proceso de ignición y  $\Delta U_{IBP}$  es la energía asociada al proceso isotérmico de la bomba expresada en la ecuación (3.6)

$$\Delta U_{IBP} = m_{\text{ácido benzoico}} \cdot \Delta_c u_{\text{ácido benzoico}} + m_{\text{algodón}} \cdot \Delta_c u_{\text{algodón}} \quad (3.6)$$

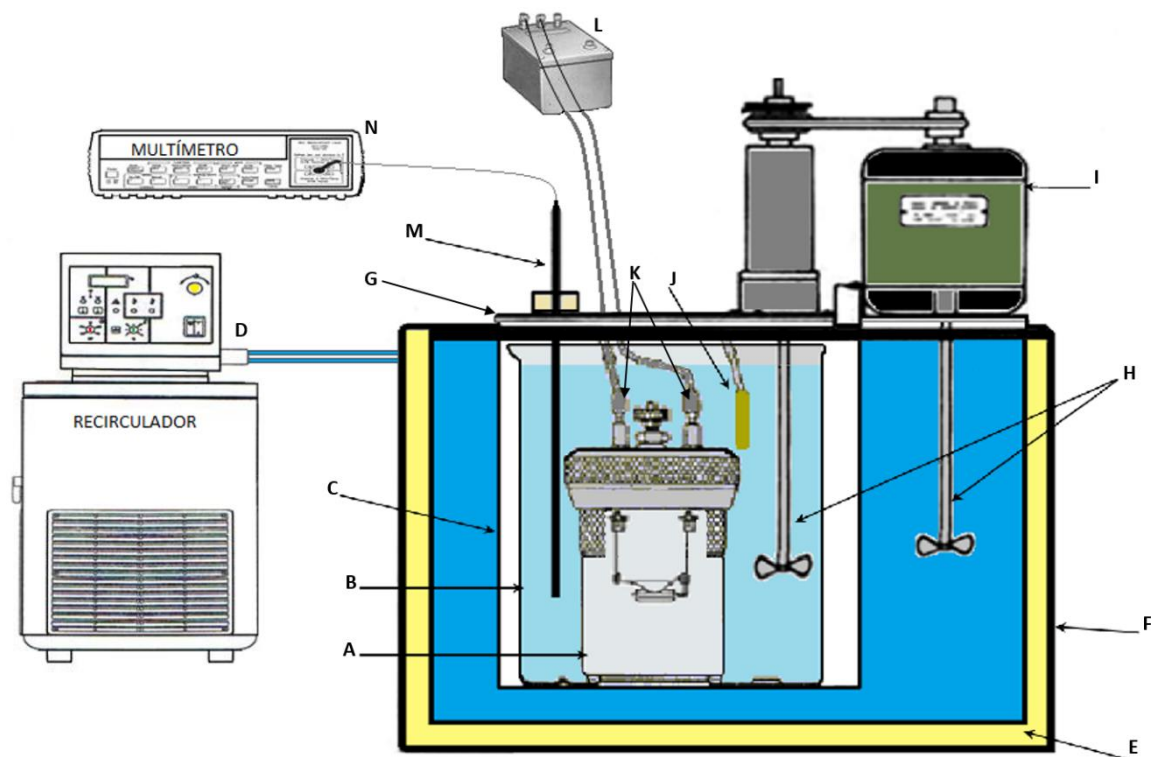
### 3.4. Calorímetro de combustión de bomba estática CC-BUAP

El calorímetro de combustión CC-BUAP [62], esquematizado en la figura 3.1, consta de una bomba de combustión Parr modelo 1108 (A), fabricada de acero inoxidable con un volumen interno de 0.345 dm<sup>3</sup>. El cabezal de la bomba presenta dos válvulas, una de entrada y otra de salida de gases, además de dos electrodos. Cuenta con una cubeta de latón (B) con recubrimiento de cromo y capacidad de 3 dm<sup>3</sup>.

Para mantener aislado el sistema calorimétrico y a una temperatura constante, éste se encuentra dentro de una chaqueta metálica (C) rodeada por un baño de agua termostatzado mediante un recirculador Lauda RC20CS (precisión  $\pm 0.01$  K) (D), además de un recubrimiento de poliuretano (E) y una caja de madera (F).

El sistema se cierra con una tapa metálica (G) sobre la cual se encuentra un agitador (H) que permite homogenizar la temperatura del agua de la cubeta con ayuda de un motor de 1550 rpm (I), una resistencia eléctrica (J) y los electrodos para la ignición (K). Mediante una unidad de ignición Parr 2901 (L) se suministra 4.184 J de energía para iniciar el proceso de combustión dentro de la bomba.

El monitoreo de la temperatura del agua de la cubeta se realiza con un termistor Hart Scientific 5610 (M) calibrado en el intervalo de temperatura de 273.15 K a 373.15 K, el cual está conectado a un multímetro digital Hewlett-Packard 34420A (sensibilidad  $10^{-6}$  k $\Omega$ ) (N), el cual realiza mediciones de resistencia que son convertidas a valores de temperatura mediante una ecuación de calibración [63]. Por último, el multímetro está conectado a una computadora para el registro automático de los datos.



**Figura 3.1.** Esquema del calorímetro de combustión de bomba estática CC-BUAP.

A. Bomba de combustión; B. Cubeta; C. Chaqueta calorimétrica; D. Recirculador de agua termostatazada; E. Poliuretano; F. Caja de madera; G. Tapa metálica; H. Agitadores; I. Motor de 1550 rpm; J. Resistencia; K. Electrodo; L. Unidad de ignición; M. Termistor; N. Multímetro.

### 3.4.1. Desarrollo experimental CC-BUAP

Se registra la masa de los materiales que se utilizan durante los experimentos, hilos de algodón y platino, crisol de platino, compuesto y material auxiliar, en caso de utilizarse. Esto se realiza con una balanza Sartorius ME 215S (precisión  $\pm 10^{-5}$  g).

Se coloca el material en el cabezal de la bomba de la siguiente manera, el hilo de algodón se sujeta al alambre de platino y este último se conecta a los electrodos del cabezal para cerrar el circuito eléctrico. Después el crisol que contiene a la muestra se coloca en el soporte del cabezal y la muestra se pone en contacto con el alambre de platino a través del hilo de algodón.

Se coloca 1.0 cm<sup>3</sup> de agua desionizada en el fondo de la bomba, a continuación se introduce el cabezal y se cierra. La bomba se purga durante 5 minutos para remover el aire contenido dentro de ésta, después se llena con oxígeno de alta pureza (Airgas Corp.,  $x = 0.99999$ ) a una presión de 3.04 MPa.

Posteriormente, la bomba de combustión se coloca dentro de la cubeta de latón, a la cual se le agregan 2000.0 g de agua destilada. La cantidad de agua se mide con una balanza Sartorius BP 12000-S (precisión  $\pm 10^{-1}$  g). La cubeta se coloca dentro del calorímetro, se conectan los electrodos de ignición y se cierra el sistema. Por último, se conectan los dispositivos de agitación y medición de la temperatura.

Se deja estabilizar al sistema durante aproximadamente 30 minutos antes de comenzar con la adquisición de datos para asegurar que la transferencia de energía entre los alrededores y el sistema sea constante. Pasado el tiempo de estabilización, se comienza con las lecturas de temperatura cada 10 segundos, durante 30 minutos, tiempo que dura el experimento.

La temperatura de inicio del experimento (295.35 K) 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 lectura inicial se da ignición y el experimento continúa por 20 minutos más. 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.

El cálculo del incremento de temperatura corregido, la corrección de masas y las correcciones de Washburn son realizados con programas computacionales desarrollados en el Laboratorio de Termoquímica – BUAP, basados en la información de la literatura [64-66].

### 3.5. Calorímetro de combustión de bomba estática CC-NPL

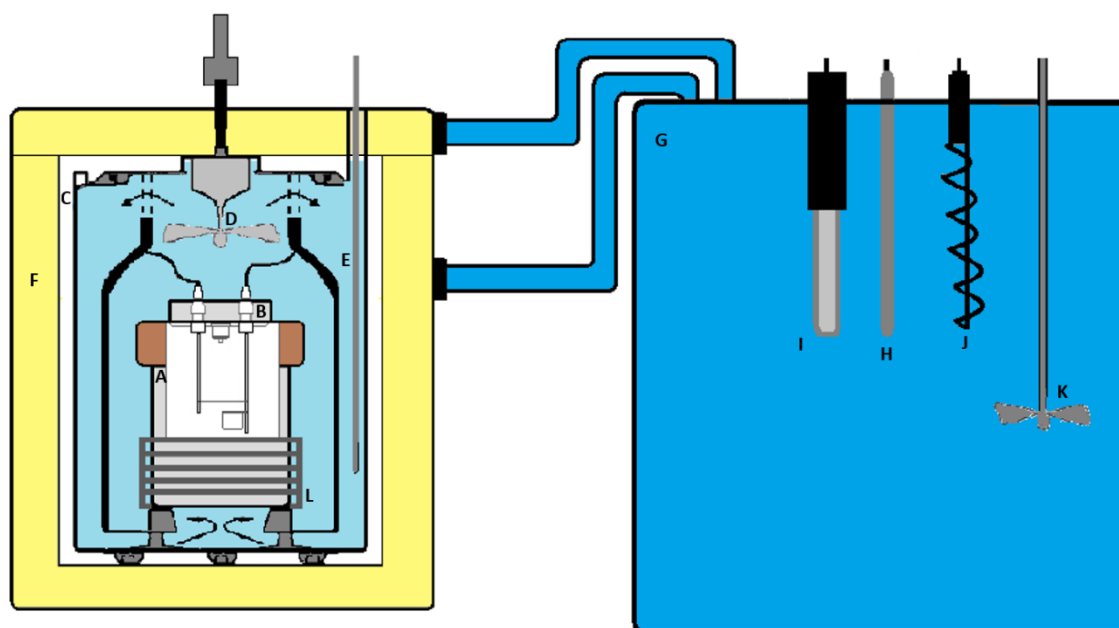
El calorímetro de combustión CC-NPL fue originalmente construido y utilizado en el National Physical Laboratory (NPL) en Teddington y en Manchester, Reino Unido [67, 68]; posteriormente fue transferido a la Universidad de Oporto, Portugal [69, 70]. El diagrama de este equipo se muestra en la figura 3.2.

Este equipo se compone de una bomba de combustión (A), fabricada de acero inoxidable con un volumen interno de  $0.290 \text{ dm}^3$  y una tapa de bronce/aluminio. El cabezal de la bomba (B) cuenta con dos electrodos, una válvula de entrada y otra de salida de gases; la válvula de entrada tiene adaptado un tubo que permite introducir oxígeno por debajo del crisol de combustión, con el objetivo de minimizar eventuales perturbaciones al contenido del crisol. El sistema calorimétrico lo completa un vaso de cobre (C), con recubrimiento de rodio, pulido por la parte externa, de forma cilíndrica (14.3 cm de diámetro y 24.5 cm de altura).

La tapa del vaso calorimétrico está equipada con una propela (D) (acoplada a un motor), que gira a 8 Hz, permitiendo de este modo una agitación constante y una buena circulación del agua colocada en el calorímetro. La base de la propela contiene aceite de silicona para regular la rotación, evitar la pérdida de vapor de agua y permitir una pequeña expansión del aire existente en el calorímetro.

En la parte superior del vaso calorimétrico hay un orificio que permite colocar un termistor calibrado ultra-estable S10 (Thermometrics, standard serial No. 1030) (E), el cual está conectado a un multímetro digital Hewlett-Packard 34420A con una sensibilidad de  $10^{-6} \text{ k}\Omega$ . Asimismo, cuenta con los cables para las conexiones eléctricas (circuito para la ignición y resistencia calefactora).

El sistema calorimétrico se encuentra dentro de una chaqueta isotérmica (F) fabricada de cobre y recubierta con corcho en la parte externa. Asimismo, la chaqueta calorimétrica se encuentra conectada a un tanque externo (G) de  $40 \text{ dm}^3$ , el cual contiene agua termostatzada, cuya temperatura se mantiene a 301 K (precisión  $\pm 0.01 \text{ K}$ ) con un controlador de temperatura TRONAC PTC 41 por medio de un sensor (H). Además contiene una resistencia de calentamiento auxiliar (I), un serpentín de refrigeración (J) y un agitador (K). Una bomba centrífuga (Extrema, 50 Hz,  $2500 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ), permite la circulación del agua termostatzada entre la chaqueta calorimétrica y el tanque.



**Figura 3.2.** Esquema del calorímetro de combustión de bomba estática CC-NPL (tomado de [70]).

A. Bomba de combustión; B. Cabezal; C. Vaso calorimétrico; D. Propela de agitación; E. Sensor de temperatura; F. Chaqueta calorimétrica; G. Tanque; H. Sensor; I. Resistencia; J. Serpentín de refrigeración; K. Agitador; L. Resistencia.

### 3.5.1. Desarrollo experimental CC-NPL

Se registra la masa de los materiales que se utilizan durante los experimentos, hilo de algodón, crisol de platino, compuesto y material auxiliar, en caso de utilizarse. Esto se realiza con una balanza Mettler AE 240 (precisión  $\pm 10^{-5}$  g).

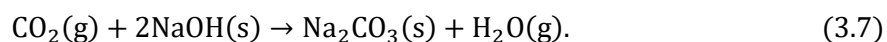
Se coloca el material en el cabezal de la bomba, el hilo de platino se conecta a los electrodos del cabezal para cerrar el circuito eléctrico y el hilo de algodón se sujeta al alambre de platino. Después el crisol que contiene a la muestra se coloca en el soporte del cabezal y la muestra se pone en contacto con el alambre de platino a través del hilo de algodón.

Se coloca  $1.0 \text{ cm}^3$  de agua desionizada en el fondo de la bomba, a continuación se introduce el cabezal y se cierra. La bomba se llena y se vacía dos veces con oxígeno de alta pureza a una presión de 1.5 MPa y enseguida se llena a una presión de 3.04 MPa.

Posteriormente, la bomba se coloca en el vaso calorimétrico, se conectan los electrodos de la ignición, se cierra el vaso con la tapa respectiva y el sistema se introduce en la chaqueta calorimétrica. Se realizan las conexiones eléctricas y con ayuda de un vaso de acrílico, se agregan aproximadamente 2900.0 g de agua destilada, la cual se mide en una balanza Mettler PM 11-N (precisión  $\pm 10^{-1}$  g); la masa exacta de agua colocada se obtiene a partir de las masas del vaso de acrílico antes y después de introducir agua al calorímetro. Se cierra la chaqueta calorimétrica y finalmente se conectan los dispositivos de agitación y medición de la temperatura.

Se deja estabilizar el sistema y cuando alcanza una temperatura de 298.00 K se inicia la adquisición de lecturas cada 10 segundos. El periodo inicial dura aproximadamente 20 minutos, cuando la temperatura del sistema llega a 298.15 K se da ignición y el experimento continúa por 35 minutos más. Para la ignición de la muestra, se descarga un condensador de 1400  $\mu\text{F}$  y se registran los voltajes inicial y final. El registro de la temperatura y posterior análisis y cálculo del incremento de temperatura corregido se realiza con el programa LABTERMO [71].

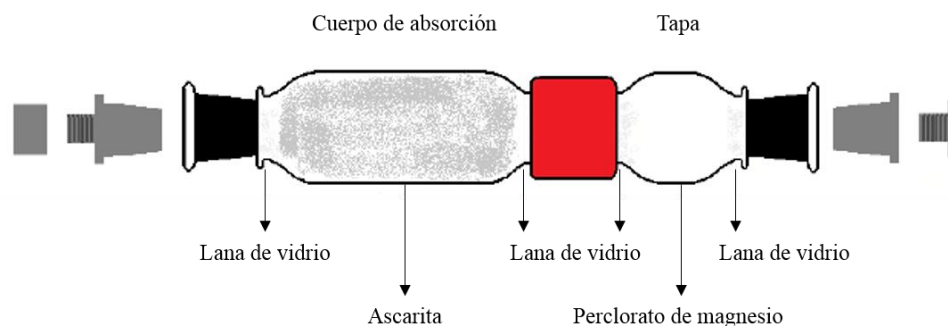
Al finalizar el experimento, se retira la bomba para realizar el análisis de los productos de la combustión. La bomba se conecta a un sistema de recolección de  $\text{CO}_2$  (figura 4.3), constituido por un tubo de vidrio en forma de U, el cual contiene perclorato de magnesio anhidro como desecante, seguido de dos tubos de absorción conectados en serie y ligados a un manómetro para controlar la velocidad de salida de los gases. Los tubos de absorción están fabricados de vidrio Pyrex y se componen de dos partes, el cuerpo de absorción y la tapa. El cuerpo de absorción contiene lana de vidrio en los extremos y ascarita en el centro, la reacción que ocurre entre el dióxido de carbono y el hidróxido de sodio (principal constituyente de la ascarita) se presenta en la ecuación (3.7)



El vapor de agua formado en la reacción (3.7) es absorbido con perclorato de magnesio presente en la tapa del tubo de absorción.

La liberación de los gases contenidos al interior de la bomba se efectúa lentamente hasta que la presión al interior de la bomba se iguala con la presión atmosférica. Posteriormente la bomba se llena con oxígeno a una presión de 1.5 MPa y se vuelven a liberar los gases, esto se realiza dos veces con el fin de remover completamente el dióxido de carbono en el interior de la bomba.

Los tubos que son pesados previamente (Mettler Toledo AT201,  $\pm 10^{-5}$  g), son retirados y cerrados y se dejan estabilizar para su determinación posterior de peso. Por diferencia de masas se determina la cantidad de  $\text{CO}_2$  formado, la relación de la masa de dióxido de carbono formado con la cantidad estequiométrica esperada permite confirmar que la reacción se llevó a cabo de manera completa además de que es un indicativo de la pureza del compuesto.



**Figura 3.3.** Tubos de absorción de  $\text{CO}_2$  CC-NPL (tomado de [70]).

Una vez liberados los gases, el contenido líquido de la bomba se recupera junto con la solución del lavado interno de la bomba para la posterior cuantificación de  $\text{HNO}_3$  formado. La concentración de la solución se determina volumétricamente con  $\text{NaOH}$  estandarizado ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

### 3.6. Materiales auxiliares y prueba del calorímetro de combustión

Los compuestos sólidos son quemados en forma de pastilla; mientras que los compuestos líquidos se colocan en bolsas de polietileno o de Melinex para su fácil manipulación. Además, en algunas ocasiones es necesario utilizar auxiliares de combustión para obtener una combustión completa o cuando la cantidad de compuesto utilizado no es suficiente para reproducir el incremento de temperatura obtenido en la calibración. Los materiales auxiliares usados en este trabajo fueron los siguientes: ácido benzoico (NIST, RSM 39j); aceite de parafina ( $\text{CH}_2$ , Fluka grado espectroscópico) con una energía de combustión de  $\Delta_c u^\circ = -(46.2356 \pm 0.0026) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$  [62]; hilo de algodón (fórmula empírica:  $\text{CH}_{1.742}\text{O}_{0.921}$ ) con una energía de combustión de  $\Delta_c u^\circ = -(16.9452 \pm 0.0042) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$  [72, 73]; polietileno (fórmula empírica:  $\text{CH}_{2.073}$ ),  $\Delta_c u^\circ = -(46.3726 \pm$

0.0022)  $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  [74]; Melinex (fórmula empírica:  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_x$ ),  $\Delta_c u^\circ = -(22.902 \pm 0.005)$   $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  [75].

Como se mencionó en la sección 3.3, el ácido benzoico es el único material de referencia que se utiliza para realizar la calibración del calorímetro de combustión. Sin embargo, después de la calibración se requiere verificar la química del proceso de combustión y medir la exactitud del equipo.

Este procedimiento permite validar la técnica y los resultados arrojados por el equipo mediante la medida de la energía de combustión de un material de referencia secundario. Los estándares secundarios deben cumplir ciertas características para su utilización tales como [47]:

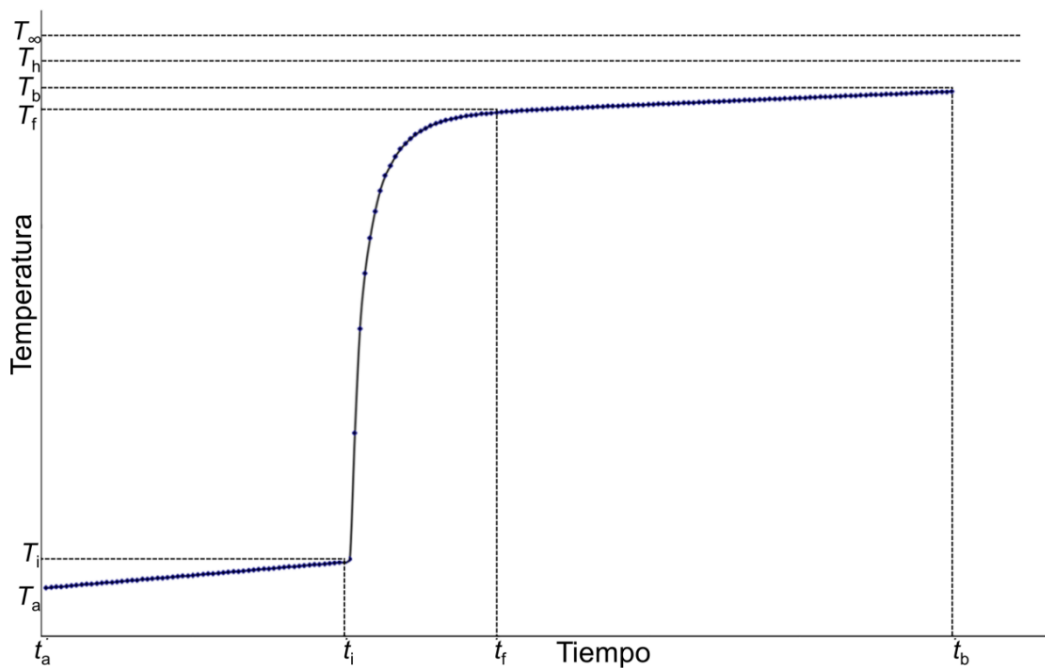
- Fácilmente disponibles.
- Alta pureza y ser fácilmente purificados.
- Estabilidad termodinámica.
- No higroscópicos y no volátiles.
- Presentar una combustión fácil y cuantitativamente completa.
- Contar con un valor de energía de combustión determinado en al menos dos series de experimentos independientes, los cuales estén en buena concordancia entre ellos.

El estándar secundario a utilizar dependerá de la composición química de los compuestos en estudio. En un trabajo previo [76] el calorímetro de combustión CC-BUAP fue probado con 1,2,4-triazol, un estándar secundario para compuestos que presentan átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y un alto contenido de nitrógeno. Sin embargo, los compuestos que se estudian en este calorímetro no presentan nitrógeno en su estructura, por lo que el estándar secundario recomendado utilizado es el ácido succínico [47]. El calorímetro CC-NPL fue empleado sin probarlo con un estándar secundario.

La preparación de las muestras de ácido succínico se realizó de acuerdo a las recomendaciones de la literatura [77, 78]. A pesar de ser un estándar secundario, el ácido succínico necesita de un material auxiliar para que su combustión sea completa, por lo tanto en este trabajo se utilizó ácido benzoico como material auxiliar [78].

### 3.7. Resultados de un experimento de combustión

La energía liberada en forma de calor durante la reacción de combustión produce un incremento en la temperatura del agua del sistema calorimétrico. Este aumento de temperatura se ve reflejado en un termograma, el cual es un gráfico de temperatura en función del tiempo que se obtiene como resultado de los experimentos de combustión. La figura 3.4 muestra un termograma característico de un experimento de combustión.



**Figura 3.4.** Termograma 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  $T_\infty$ , es la temperatura de convergencia.

El termograma (figura 3.4) se puede dividir en tres periodos:

- Periodos inicial y final, comprendidos entre  $t_a - t_i$  y  $t_f - t_b$ , respectivamente. En estos periodos el aumento de la temperatura es constante, esto se debe a la fuga térmica (transferencia de calor entre el calorímetro y la chaqueta), a la agitación y al autocalentamiento del termistor.
- Periodo principal ( $t_i - t_f$ ). El incremento rápido y significativo de la temperatura corresponde esencialmente a la reacción de combustión dentro de la bomba además de los efectos ya mencionados en el periodo inicial y final.

Para obtener únicamente el incremento de temperatura producido por la combustión del compuesto, conocido como incremento de temperatura corregido,  $\Delta T_c$ , se utiliza la ecuación (3.8) donde  $T_i$  y  $T_f$  son las temperaturas inicial y final del periodo principal respectivamente y se obtienen a partir del gráfico de combustión y  $\Delta T_{\text{corr}}$  es un término de corrección de temperatura

$$\Delta T_c = T_f - T_i - \Delta T_{\text{corr}} . \quad (3.8)$$

El cálculo del término de corrección en (3.8) así como el incremento de temperatura corregido se realiza como se describe en la literatura mediante el método de Regnault – Pfaundler [60, 64, 65, 71, 79].

### 3.7.1. Energía de combustión estándar

El objetivo de un experimento de combustión es determinar el cambio en la energía interna que se produce en la reacción de combustión. La energía de combustión molar 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 dada (generalmente de 298.15 K), para reactivos y productos. En termodinámica la condición estándar de un sólido, líquido o gas puro se define como el estado correspondiente a una presión de 1 bar (0.1 MPa) y a una temperatura determinada. En el caso de los gases, estos deben comportarse idealmente [45, 80].

No obstante, en la práctica los experimentos de combustión no se llevan a cabo bajo condiciones estándar. Normalmente la combustión se realiza a una presión de 3.04 MPa, en

condiciones no isotérmicas y además de la combustión pueden ocurrir reacciones laterales por lo que la energía liberada en el proceso 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 referidas a procesos de combustión idealizados; es decir, los reactivos y productos se encuentran en su estado estándar y a una temperatura de 298.15 K. Por lo tanto es necesario realizar algunos cálculos para obtener este cambio de energía en condiciones estándar y a la temperatura de referencia.

Este problema fue estudiado por Washburn en 1933 [81], 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 ( $C_aH_bO_c$ ); posteriormente estas correcciones fueron aplicadas por Prosen [82] a compuestos de fórmula  $C_aH_bO_cN_d$ , y por Hubbard y colaboradores [83] a compuestos con fórmula  $C_aH_bO_cS_d$ ; asimismo, se han realizado estas correcciones para compuestos que contengan halógenos en su estructura [59, 65].

Estos cálculos conocidos como Correcciones de Washburn, consisten en una serie de 100 pasos. 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 [65].

Los procesos físicos que consideran estas correcciones son los siguientes [3]:

1. La compresión de las fases condensadas. La sustancia, materiales auxiliares, el agua presente 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 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, una 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 que considere 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 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 a 298.15 K la energía de combustión obtenida a la temperatura  $T_i$  ( $\Delta_c U^\circ_{T_i}$ ), mediante la ecuación (3.9)

$$\Delta_c U^\circ_{T_i} = -C_{p,\text{inicial}} \cdot (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) + \Delta C_v \cdot (298.15 - T_{\text{final}}). \quad (3.9)$$

El cálculo del término  $\Delta C_v$  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.

Considerando que la energía de combustión es una función de estado, solamente se requiere conocer de manera precisa los estados inicial y final para realizar la corrección de la energía en condiciones estándar. Por lo tanto, se pueden establecer rutas teóricas que permitan obtener el valor deseado.

El cálculo de la energía de combustión estándar se realiza a través del ciclo termodinámico mostrado en la figura 3.5. En este ciclo se observa que el cálculo de la energía de combustión estándar ( $\Delta_c U^\circ$ ) se puede obtener a partir de la ecuación (3.10)

$$\Delta_c U^\circ = \Delta_i U_\Sigma + \Delta_f U_\Sigma + \Delta U_{\text{IBP}}, \quad (3.10)$$

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) y  $\Delta U_{IBP}$  es la energía del proceso de combustión en condiciones isotérmicas a  $T = 298.15$  K.

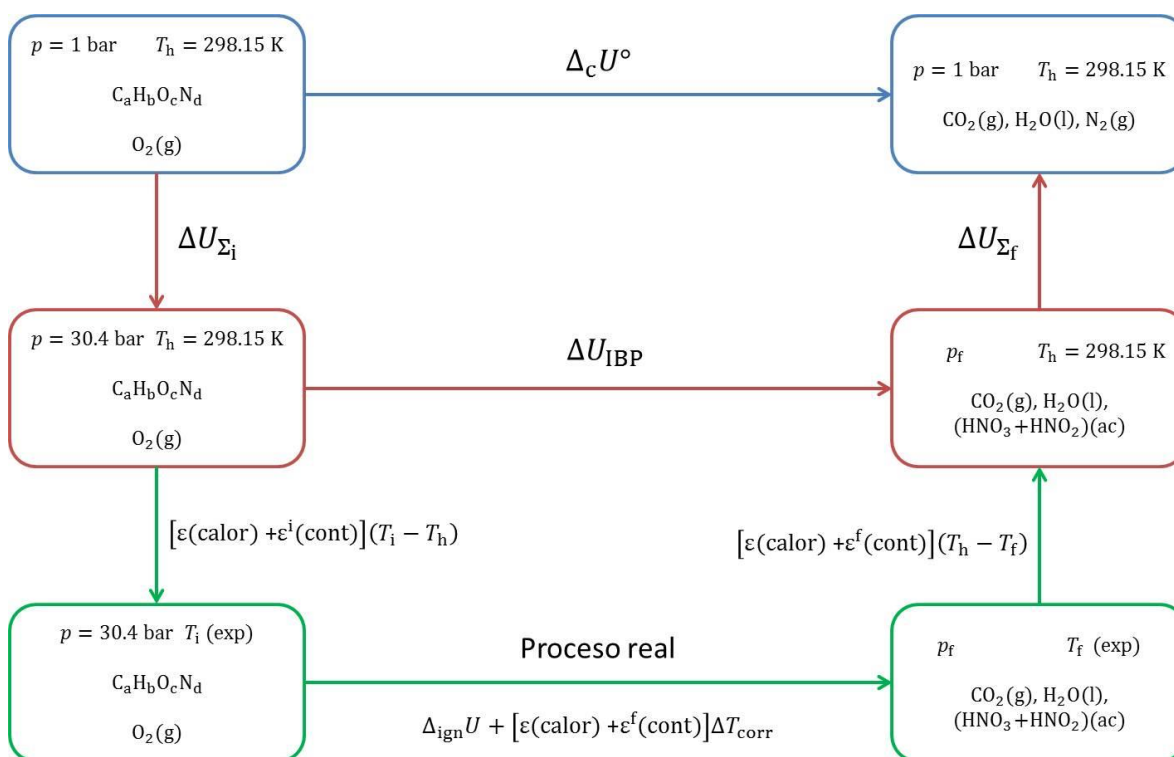


Figura 3.5. Ciclo termodinámico para el cálculo de  $\Delta_c U^\circ$ .

A partir del ciclo termodinámico de la figura 3.5, es posible determinar la variación de energía del proceso isotérmico de la bomba ( $\Delta U_{IBP}$ ) a la temperatura de 298.15 K mediante la ecuación (3.11)

$$\Delta U_{IBP} = \varepsilon(\text{calor}) \cdot (-\Delta T_c) + \varepsilon_i(\text{cont}) \cdot (T_i - T_h) + \varepsilon_f(\text{cont}) \cdot (T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}, \quad (3.11)$$

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 (298.15 K),  $\Delta T_{\text{corr}}$  es el término de corrección al incremento de la temperatura,  $\Delta T_c$  es el incremento de temperatura corregido y  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía de ignición suministrada para iniciar la combustión del compuesto.

Debido a las diferencias en la metodología seguida en ambos calorímetros, la ecuación (3.11) es válida para el calorímetro CC-BUAP. En el caso del calorímetro CC-NPL, el cálculo de la variación energética del proceso isotérmico de la bomba a la temperatura de referencia ( $T_h=298.15$  K) se realiza utilizando la ecuación (3.12) [70]. Donde  $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$  representa la diferencia entre la cantidad de agua colocada en el calorímetro y la masa de agua media utilizada en la determinación del  $\varepsilon(\text{calor})$ ;  $c_p(\text{H}_2\text{O},l)$  es la capacidad calorífica específica del agua líquida y el resto de los términos tiene el mismo significado que en (3.11)

$$\Delta U_{\text{IBP}} = [\varepsilon(\text{calor}) + \Delta m(\text{H}_2\text{O}) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O},l)] \cdot (-\Delta T_c) + \varepsilon_i(\text{cont}) \cdot (T_i - T_h) + \varepsilon_f(\text{cont}) \cdot (T_h - T_i - \Delta T_c). \quad (3.12)$$

La energía de combustión en condiciones estándar a la temperatura de 298.15 K, se calcula a partir de la ecuación (3.13) para el calorímetro CC-BUAP

$$\Delta_c u^\circ(\text{compuesto}) = \frac{\Delta U_{\text{IBP}} + \Delta U_\Sigma + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) - m\Delta_c u^\circ(\text{algodón}) - m\Delta_c u^\circ(\text{aux})}{m(\text{compuesto})}, \quad (3.13)$$

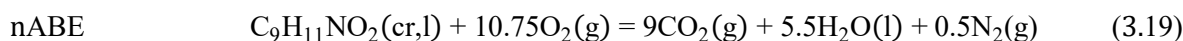
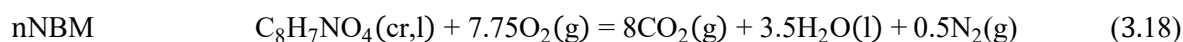
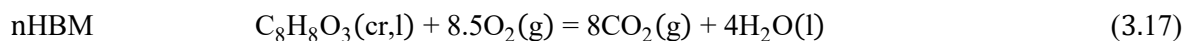
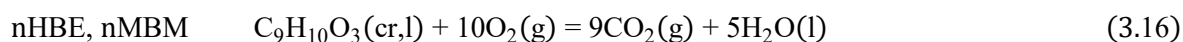
donde  $\Delta U_{\text{IBP}}$  es la energía del proceso isotérmico de la bomba calculada a partir de la ecuación (3.11),  $\Delta U_\Sigma$  representa la energía asociada con las correcciones de Washburn para calcular la energía de combustión en estado estándar,  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$  es la energía de descomposición del ácido nítrico, correspondiente a la reacción (3) y cuyo valor es de  $-59.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [4];  $\Delta_c u^\circ$  es la energía de combustión específica estándar y  $m$  es la masa de las sustancias utilizadas, algodón, compuesto y materiales auxiliares, en caso de utilizarse.

Para el calorímetro CC-NPL, el cálculo de la energía de combustión en condiciones estándar se realiza mediante la expresión (3.14) [70]. Además de los términos de (3.13) se adicionan, en caso de que exista carbono al final del experimento, la masa y la energía de combustión estándar del

carbono cuyo valor es de  $\Delta_c u^\circ(\text{carbono}) = -33 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  [60]; y la energía de ignición calculada como  $\Delta U_{\text{ign}} = -\frac{1}{2}C \cdot (V_f^2 - V_i^2)$ , donde  $C$  es la capacidad del condensador ( $C = 1400 \times 10^{-6} \text{ F}$ ) y  $V_i$  y  $V_f$  es el voltaje registrado antes y después de la ignición, respectivamente

$$\Delta_c u^\circ(\text{compuesto}) = \frac{\Delta U_{\text{IBP}} - \Delta U_{\text{ign}} + \Delta U_{\Sigma} + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) - m\Delta_c u^\circ(\text{algodón}) - m\Delta_c u^\circ(\text{aux}) + m\Delta_c u^\circ(\text{carbono})}{m(\text{compuesto})} \quad (3.14)$$

El cálculo de la energía de combustión estándar a partir de las ecuaciones (3.13) y (3.14) se realizó usando las reacciones de combustión idealizadas para cada uno de los compuestos, las cuales se muestran en las ecuaciones (3.15) a (3.19).



### 3.7.2. Entalpía de formación molar estándar

A partir de la energía de combustión en condiciones estándar se determina la entalpía de combustión estándar mediante la ecuación (3.20)

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta nRT, \quad (3.20)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura de 298.15 K y  $\Delta n$  es la variación de los coeficientes estequiométricos de las especies en fase gaseosa que intervienen en las reacciones de combustión idealizadas (3.15 – 3.19).

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, se calcula mediante la ley de Hess expresada en la ecuación (3.21)

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d) = a\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + \frac{b}{2}\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H^\circ(\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d, \text{cr}, \text{l}), \quad (3.21)$$

donde se utilizan los valores de las entalpías de combustión estándar de cada compuesto y las entalpías de formación estándar para el agua líquida,  $\Delta_f H^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = (-285.830 \pm 0.042) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  y el dióxido de carbono gaseoso,  $\Delta_f H^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = (-393.510 \pm 0.130) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  a  $T = 298.15 \text{ K}$ , las cuales se obtienen de la literatura [84].

## 4. DETERMINACIÓN DE LAS ENTALPÍAS DE CAMBIO DE FASE

### 4.1. Generalidades

Las entalpías de sublimación de compuestos sólidos y las entalpías de vaporización de compuestos líquidos son propiedades importantes en termodinámica, puesto que permiten conocer la magnitud de las interacciones intermoleculares de las sustancias en fase condensada.

Además, la combinación de estas propiedades con los valores de las entalpías de formación en fase condensada permite calcular las entalpías de formación en fase gaseosa. Con este parámetro, es posible estudiar la energía de cada molécula sin la presencia de alguna red cristalina, interacciones intermoleculares o fuerzas de solvatación [2].

Existen diversas técnicas para determinar las entalpías de cambio de fase, éstas se pueden clasificar en dos grupos:

1. Métodos directos o calorimétricos. Estos se basan en la medición directa de la energía requerida para que una cantidad de sustancia pase de la fase condensada a la fase gaseosa utilizando un calorímetro apropiado. Como ejemplos de estos métodos se tienen a la microcalorimetría Calvet (descrita en la sección 4.4 de este trabajo) o la calorimetría diferencial de barrido.

2. Métodos indirectos. Estos son los más empleados en la determinación de entalpías de cambio de fase, por ejemplo, efusión de Knudsen, efusión torsión o termogravimetría. En la mayoría de éstos, la presión de vapor de una sustancia se mide a diferentes temperaturas. A partir de esta dependencia y con el uso de la ecuación de Clausius – Clapeyron es posible obtener las entalpías de cambio de fase.

En este trabajo, la determinación de las entalpías de transición de fase condensada a vapor de los compuestos con fórmula molecular  $C_aH_bO_c$  se realizó mediante termogravimetría (sección 4.3). Por el método de efusión de Knudsen se determinaron las presiones de vapor y con éstas se derivaron las entalpías de sublimación de los compuestos sólidos con fórmula molecular  $C_aH_bO_cN_d$ . A través de microcalorimetría Calvet se obtuvieron las entalpías de vaporización de los compuestos líquidos 2NBM, 2ABE y 3ABE, además del compuesto sólido 4ABE.

## 4.2. Método de efusión de Knudsen

El método de efusión de Knudsen es el más preciso y más ampliamente utilizado para medir presiones de vapor de sólidos en un intervalo de 0.1 Pa a 1.0 Pa [85-88]. El límite superior de este intervalo asegura condiciones de flujo molecular a través del orificio de efusión para la mayoría de los gases; el límite inferior permite llevar a cabo experimentos con una buena precisión de las determinaciones de pérdidas de masa dentro de un periodo de tiempo razonable [89].

Este método se fundamenta en la Teoría Cinética de los Gases, de la cual Knudsen derivó una expresión para el flujo isotérmico de vapor a través de un orificio. En un experimento típico de efusión, una muestra cristalina se coloca en el fondo de una celda cilíndrica manteniendo la temperatura constante, el vapor, que se encuentra en equilibrio con la fase cristalina, pasa a través de un pequeño orificio situado en la parte superior de la celda. La pérdida de masa de la muestra durante el tiempo de efusión se determina pesando la celda de efusión antes y después del proceso de sublimación [90]. 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  $p$  del compuesto sólido mediante la ecuación (4.1)

$$p = \left( \frac{m}{A_0 w_0 t} \right) \cdot \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2}, \quad (4.1)$$

donde  $M$  es la masa molar del compuesto,  $R$  es la constante universal de los gases,  $A_0$  es el área del orificio de efusión y  $w_0$  es el factor de probabilidad de transmisión de Clausing [91] el cual se calcula a partir de la ecuación (4.2), donde  $l$  es el espesor y  $r$  es el radio del orificio de efusión

$$w_0 = \frac{1}{1 + (3l/8r)}. \quad (4.2)$$

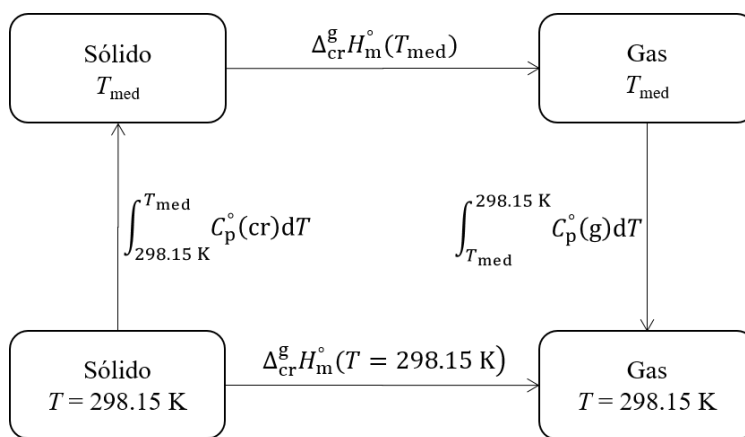
Para intervalos de temperatura pequeños (menores a 20 K) en la determinación experimental de presiones de vapor de los compuestos, la entalpía de sublimación puede considerarse constante e independiente de la temperatura y se calcula a partir de la ecuación integrada de Clausius – Clapeyron (4.3) donde  $\Delta_{cr}^g H_m$  es la entalpía molar de sublimación

$$\ln p = a - \frac{\Delta_{cr}^g H_m}{RT}. \quad (4.3)$$

La ecuación (4.3) relaciona la presión de vapor de una sustancia con la temperatura en el equilibrio entre una fase condensada y su vapor. De su representación gráfica se obtiene una línea recta de cuya pendiente es posible obtener la entalpía de sublimación molar a la temperatura media experimental.

Normalmente la entalpía de sublimación se mide a una temperatura superior a 298.15 K, razón por la cual, el valor de la entalpía de sublimación obtenido con la ecuación (4.3) debe corregirse a esa temperatura de referencia.

Utilizando el ciclo termodinámico representado en la figura 4.1 es posible calcular la entalpía de sublimación molar estándar a la temperatura de referencia  $\Delta_{cr}^g H_m^\circ(T = 298.15 \text{ K})$ , a partir de la entalpía de sublimación molar estándar determinada experimentalmente a la temperatura media de trabajo  $\Delta_{cr}^g H_m^\circ(T_{med})$ .



**Figura 4.1.** Ciclo termodinámico de la dependencia de la entalpía de sublimación con la temperatura.

A partir del esquema anterior, se obtiene la ecuación (4.4). Ésta es conocida como ecuación de Kirchhoff, la cual permite conocer la dependencia de la entalpía con la temperatura. Las capacidades caloríficas estándar, de la fase cristalina y gaseosa se representan por  $C_p^\circ(\text{cr})$  y  $C_p^\circ(\text{g})$ , respectivamente

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{med}}) + \int_{T_{\text{med}}}^{298.15 \text{ K}} [C_{\text{p}}^{\circ}(\text{g}) - C_{\text{p}}^{\circ}(\text{cr})] dT. \quad (4.4)$$

Integrando la expresión (4.4) y considerando que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura en el intervalo de trabajo, se obtiene la ecuación (4.5), la cual se utiliza para determinar la entalpía de sublimación molar estándar a la temperatura de referencia. Donde  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ}$  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  $T_{\text{med}}$  y 298.15 K

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{med}}) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ} \cdot (298.15 \text{ K} - T_{\text{med}}). \quad (4.5)$$

El cálculo de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ}$  en (4.5) se obtiene de la ecuación (4.6) propuesta por Monte y colaboradores [92], que es una variación de la ecuación (4.7) de Chickos y colaboradores [93]

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ} = -[0.9 + 0.176C_{\text{p,m}}^{\circ}(\text{g})] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (4.6)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ} = -[0.75 + 0.15C_{\text{p,m}}^{\circ}(\text{cr})] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (4.7)$$

En este trabajo, el valor de  $C_{\text{p,m}}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K})$ , de los compuestos estudiados por este método, se dedujo de la termodinámica estadística y es función de las frecuencias vibracionales moleculares respectivas. Estas frecuencias fueron calculadas utilizando el método computacional B3LYP/6-31G(d) y ajustadas por un factor de escala de  $0.960 \pm 0.022$  [94]. Los valores de  $C_{\text{p,m}}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K})$  utilizados en este trabajo se muestran en el Apéndice I de esta tesis y fueron calculados por la Dra. Vera L. S. Freitas en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto.

#### 4.2.1. Equipo de efusión de Knudsen

El sistema de efusión de Knudsen utilizado en este trabajo (figura 4.2) se muestra de manera esquemática en la figura 4.3. Este equipo fue diseñado, construido y probado en el Centro de Investigación en Química del Departamento de Química y Bioquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto, Portugal y descrito detalladamente en la literatura [90].



Figura 4.2. Equipo de efusión de Knudsen.

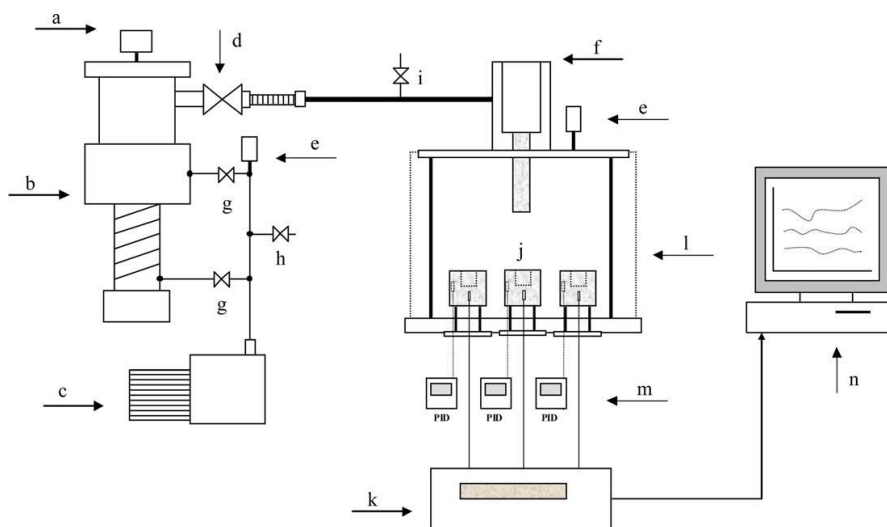


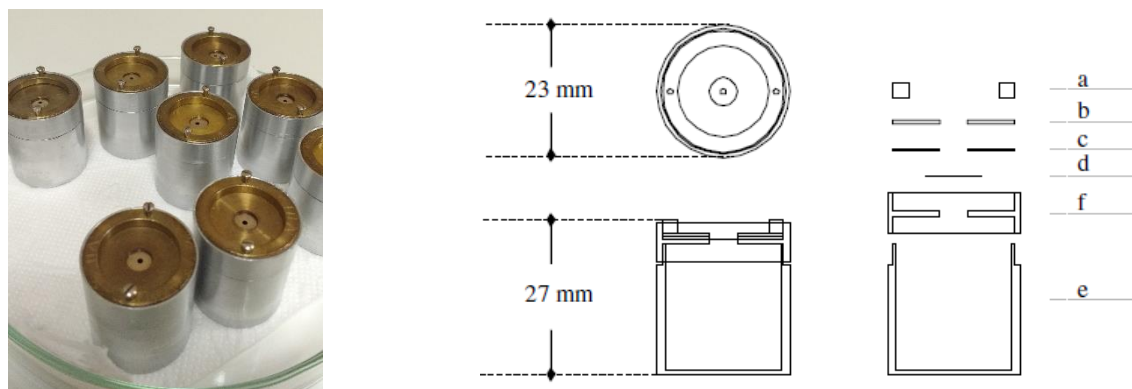
Figura 4.3. Esquema del sistema de efusión de Knudsen (tomado de [90]).

**a.** Manómetro, Edwards Active Inverted Magnetron AIM-S; **b.** Bomba difusora de aceite, Edwards Cryo-Cooled Diffstak CR160; **c.** Bomba rotatoria, Edwards RV12; **d.** Válvula de diafragma, Edwards IPV40 MKS; **e.** Manómetro, Edwards Active Pirani APG-M; **f.** Dedo frío para nitrógeno líquido; **g.** Válvulas, Speedivalves Edwards SP25K; **h.** Válvula de admisión de aire, AV10K; **i.** Válvula de teflón para admisión de aire, J. Young ALS1; **j.** Bloques de aluminio (hornos); **k.** Sistema de adquisición de datos, Agilent 34970A; **l.** Cámara de sublimación; **m.** Controladores de temperatura, PID Omron E5CN; **n.** Computadora con programa de adquisición de datos.

Este sistema permite trabajar de manera simultánea con nueve celdas de efusión dispuestas en tres hornos independientes, cada uno de los cuales contiene a tres celdas con orificios de efusión de diferente tamaño y a una temperatura controlada para cada horno. Con esto, en un sólo experimento es posible obtener las presiones de vapor de una sustancia para tres temperaturas diferentes.

El sistema de efusión de Knudsen se compone de cuatro partes principales, las cuales se describen a continuación.

**Celdas de efusión.** Son recipientes cilíndricos fabricados de aluminio con una cavidad interna de 20 mm de diámetro y 23 mm de altura; las dimensiones externas son de 23 mm de diámetro y 27 mm de altura (figura 4.4). En la parte superior de cada celda se coloca una tapa de aluminio con un orificio central de 10 mm de diámetro, en el cual está colocada una fina lámina de platino de 21 mm de diámetro, 0.0125 mm de espesor y con un orificio de efusión en el centro de la misma. En la tabla 4.1 se presentan los valores de los diámetros y las áreas de los orificios de efusión utilizados en este trabajo así como su respectivo factor de Clausing calculado a partir de la ecuación (4.2).



**Figura 4.4.** Celdas de efusión. Esquema de la vista superior y lateral (tomado de [90]).

**a.** Anillo de latón; **b.** Disco de latón; **c.** Disco de teflón; **d.** lámina de platino; **e.** y **f.** Celda de aluminio con tapa de aluminio.

Tabla 4.1. Parámetros de los orificios de efusión utilizados en cada celda ( $l = 0.0125$  mm).

	Celda	Diámetro/mm	$l/r$	$A_0/\text{mm}^2$	$w_0$
Orificios pequeños	S1	0.9000	0.0278	0.636	0.9863
	S2	0.9000	0.0278	0.636	0.9863
	S3	0.9000	0.0278	0.636	0.9863
Orificios medianos	M4	1.0000	0.0250	0.785	0.9877
	M5	1.0000	0.0250	0.785	0.9877
	M6	1.0000	0.0250	0.785	0.9877
Orificios grandes	L7	1.1200	0.0223	0.985	0.9890
	L8	1.1200	0.0223	0.985	0.9890
	L9	1.1200	0.0223	0.985	0.9890

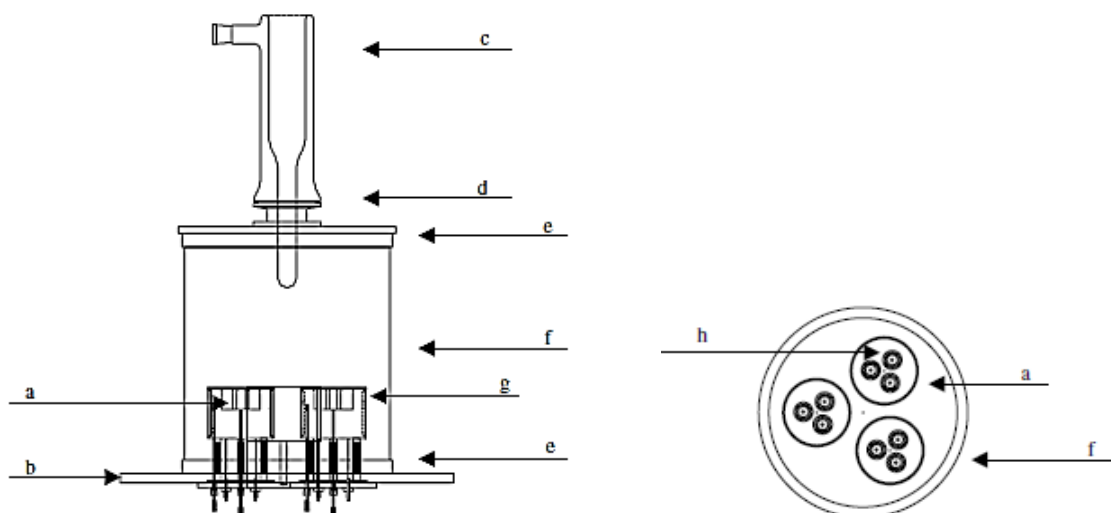
**Cámara de sublimación y línea de vidrio.** La cámara de sublimación (figura 4.5) está construida por una campana cilíndrica de vidrio de borosilicato, tiene un diámetro de 296 mm, una altura de 360 mm y un espesor de 5 mm. En la parte superior cuenta con una tapa de aluminio y está apoyada sobre una base deslizante de aluminio para facilitar el montaje y desmontaje del sistema. Las uniones aluminio-vidrio son aseguradas con o-rings de neopreno. Ésta se representa de manera esquemática en el diagrama 4.6.

Cada uno de los tres hornos (bloques de aluminio), forman parte de un sistema termostatzado y se encuentran dentro de la cámara de sublimación. Cada horno cuenta con 3 cavidades de dimensiones similares a las celdas de efusión donde se colocan éstas.



Figura 4.5. Cámara de sublimación.

En el centro de la tapa de aluminio, entre el sistema de vacío y la cámara de sublimación, se encuentra un condensador de vidrio tipo dedo frío, el cual se llena con nitrógeno líquido con el fin de evitar la contaminación del sistema de vacío.



**Figura 4.6.** Esquema de la cámara de sublimación, vista lateral y superior (tomado de [90]).

**a.** Bloques de aluminio (hornos); **b.** Plataforma deslizante de aluminio; **c.** Dedo frío para nitrógeno líquido; **d.** Abrazadera; **e.** O-ring de neopreno; **f.** Campana cilíndrica de vidrio; **g.** Cavidades de las celdas de efusión; **h.** Celdas de efusión.

**Sistema de vacío.** El sistema de vacío está constituido principalmente por dos bombas: una rotatoria y una difusora. La bomba rotatoria modelo Edwards RV12, permite pre-evacuar el sistema y sirve de apoyo para la bomba difusora de aceite Cryo-Cooled Diffstak Edwards CR160 (figura 4.7), la cual permite realizar un alto vacío. Esta última se encuentra conectada a una trampa de nitrógeno líquido con una capacidad de 6 litros.

La medición del vacío inicial se realiza con un manómetro Edwards Active Pirani APG-M; y la medición del alto vacío es hecha con un manómetro Edwards Active Inverted Magnetron AIM-S. El sistema de vacío permite alcanzar presiones debajo de  $5 \times 10^{-4}$  Pa en menos de un minuto hasta una presión final de  $5 \times 10^{-5}$  Pa.



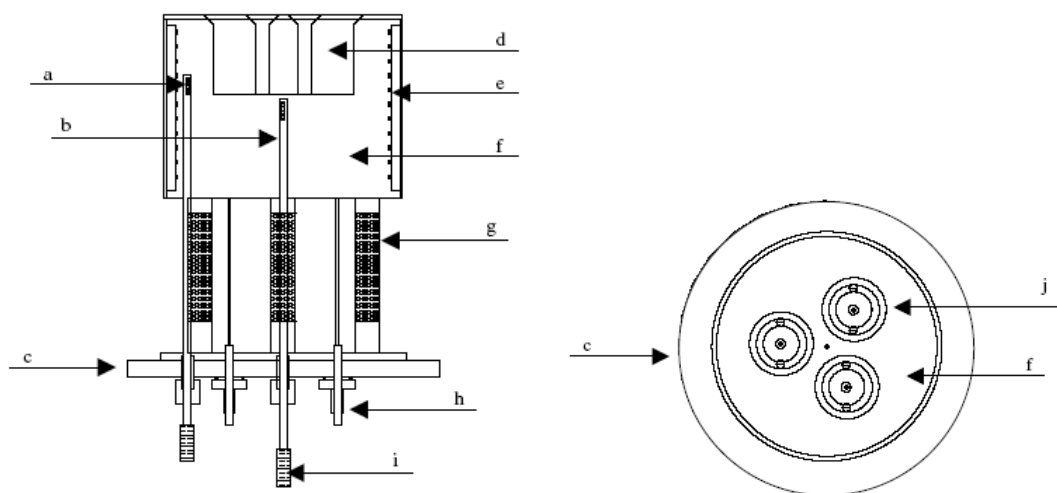
**Figura 4.7.** Bomba difusora de aceite Cryo-Cooled Diffstak Edwards CR160.

**Control y medición de temperatura.** Cada uno de los tres hornos puede ser calentado a una temperatura programada mediante dos resistencias eléctricas Ari, modelo Aerorod BXX, de  $115 \Omega$  conectadas en paralelo a una fuente de alimentación.

La temperatura de cada horno se mantiene constante con un controlador PID Omron E5CN, el cual está conectado a un termómetro de resistencia de platino Pt-100, colocado cerca del elemento de calentamiento. En la figura 4.8 se muestra de manera esquemática el diseño de los bloques de aluminio.

La temperatura de las celdas de efusión colocadas en los hornos es medida por un termómetro de resistencia de platino Pt-100, colocado en la parte central del bloque de aluminio cerca de la base de las cavidades de las celdas. El termómetro está conectado a un sistema de adquisición automática de datos controlado por un multímetro Agilent 34970A, que a su vez está conectado a una computadora que permite realizar el registro continuo de las temperaturas durante los experimentos con una resolución de  $0.001 \text{ K}$ .

Cada uno de los bloques de aluminio está soportado sobre tres pilares de cerámica con el fin de minimizar la conducción de calor de los bloques de aluminio hacia la base de la cámara de sublimación, evitando perturbaciones en la termostatación de las celdas.



**Figura 4.8.** Esquema de los bloques de aluminio (hornos), vista lateral y superior (tomado de [90]).

**a.** Termómetro de resistencia de platino Pt-100 conectado al controlador PID Omron E5CN;  
**b.** Termómetro de resistencia de platino Pt-100 para la medición de la temperatura; **c.** Base de aluminio; **d.** Cavidades para las celdas; **e.** Elementos circulares de calentamiento; **f.** Bloque de aluminio; **g.** Pilares de cerámica; **h.** Conexión de los elementos de calentamiento; **i.** Conexión del termómetro; **j.** Celdas de efusión.

#### 4.2.2. Desarrollo experimental de efusión de Knudsen

El compuesto previamente pulverizado se coloca en las celdas de efusión en diferentes cantidades, 250, 300 y 350 mg, aproximadamente, para las celdas con orificios pequeños, medianos y grandes, respectivamente. La muestra se comprime en el fondo de la celda con ayuda de un pistón con la finalidad de obtener una superficie plana y favorecer la conductividad térmica. Posteriormente, las celdas que contienen la muestra se pesan en una balanza analítica Mettler AE163 (precisión  $\pm 10^{-5}$  g).

Antes de comenzar los experimentos, es necesario programar el sistema de termostatación a la temperatura deseada y encender el sistema de bombas. Las celdas de efusión son lubricadas con una capa fina de grasa para ultra alto vacío (Apiezon® L), con el fin de mejorar la conductividad térmica entre éstas y la cavidad correspondiente y se colocan en el horno respectivo. Después se coloca la campana de vidrio, la tapa metálica y el dedo frío.

Una vez alcanzado el equilibrio térmico, se efectúa una pre-evacuación del sistema con ayuda de la bomba rotatoria. Cuando se vuelve a conseguir el equilibrio térmico en las celdas de efusión, se realiza nuevamente una evacuación al sistema y cuando la presión disminuye a 10 Pa se coloca nitrógeno líquido en el dedo frío. Posteriormente cuando la presión desciende hasta 1 Pa se abre la válvula de diafragma correspondiente a la bomba difusora para comenzar el alto vacío y se inicia el registro del tiempo de efusión y de las temperaturas.

Después de transcurrido el tiempo de efusión establecido, se cierra la válvula de diafragma (d) y se abre la válvula de teflón (i) para permitir la entrada de aire a la cámara de sublimación (Ver figura 4.3), con esto el registro del tiempo de efusión termina inmediatamente.

El sistema es desmontado, las celdas se limpian cuidadosamente y una vez que éstas se encuentran a temperatura ambiente son pesadas en la misma balanza analítica en la que se pesaron antes de comenzar el experimento para obtener la cantidad de compuesto sublimado en cada celda y a la temperatura media registrada.

### 4.2.3. Resultados de los experimentos de efusión

A partir de los datos experimentales, se calcula la presión de vapor del compuesto en cada celda de efusión utilizando la ecuación (4.1). A continuación se grafica  $\ln p$  contra  $1/T$  para cada conjunto de valores obtenidos en los experimentos con todas las celdas de efusión y la representación gráfica conjunta de todos los valores obtenidos. La elaboración de estos cuatro gráficos para cada compuesto, tiene como objetivo analizar los resultados obtenidos para los orificios de distintos tamaños, comparándolos con los resultados globales.

A partir de las gráficas, se obtienen las pendientes y las ordenadas en el origen de la ecuación de Clausius – Clapeyron (4.3) para calcular la entalpía de sublimación molar estándar a la temperatura media experimental. Posteriormente con las ecuaciones (4.5) y (4.6) se calcula la entalpía de sublimación molar estándar a  $T = 298.15$  K.

#### 4.2.4. Determinación de la entropía y la energía de Gibbs de sublimación molares estándar

La entropía de sublimación molar, a la presión de equilibrio y a la temperatura media, puede calcularse a partir de la ecuación (4.8)

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}(T_{\text{med}}, p(T_{\text{med}})) = \frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(T_{\text{med}})}{T_{\text{med}}}. \quad (4.8)$$

Considerando un mol de un compuesto dado en un proceso de sublimación que pasa de un estado A para un estado B, caracterizados respectivamente por  $T_{\text{med}}$  y  $p(T_{\text{med}})$ , y por  $T = 298.15 \text{ K}$  y  $p^{\circ}$ , es posible determinar la variación de la entropía de sublimación del estado A al estado B, a partir de la expresión (4.9)

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}(T_{\text{med}}, p(T_{\text{med}})) = \int_{T_{\text{med}}}^{298.15 \text{ K}} \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^{\circ} \frac{dT}{T} - \int_{p(T_{\text{med}})}^{p^{\circ}} R \frac{dp}{p}. \quad (4.9)$$

De la integración de la ecuación (4.9) y considerando  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^{\circ}$  independiente de la temperatura, se obtiene la expresión (4.10) para calcular la entropía de sublimación molar estándar, a la temperatura de 298.15 K

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}(T_{\text{med}}, p(T_{\text{med}})) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^{\circ} \ln\left(\frac{298.15 \text{ K}}{T_{\text{med}}}\right) + R \ln\left(\frac{p(T_{\text{med}})}{p^{\circ}}\right). \quad (4.10)$$

La energía de Gibbs de sublimación molar estándar a la temperatura de referencia, se determina a partir de los valores de las entalpías y entropías de sublimación molares estándar, utilizando la expresión (4.11)

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) - (298.15 \text{ K}) \cdot \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}). \quad (4.11)$$

### 4.3. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA – *Thermo Gravimetric Analysis*) o simplemente termogravimetría (TG), es una técnica de análisis térmico en la cual se mide la variación de la masa de una muestra en función de la temperatura.

Actualmente, la termogravimetría es una técnica utilizada ampliamente para determinar las entalpías de vaporización y sublimación de diversos tipos de compuestos, tales como, como compuestos orgánicos [95-102], metalocenos [103], líquidos iónicos [104], etc., debido a la simplicidad de la técnica, la velocidad con la que se realizan los experimentos y la cantidad pequeña de muestra requerida.

Price y colaboradores [97, 98] desarrollaron una metodología para determinar presiones de vapor y entalpías de cambio de fase utilizando termogravimetría y la ecuación de Langmuir (4.12). En esta ecuación se establece que la velocidad de pérdida de masa por unidad de área es proporcional a la presión de vapor de la sustancia [105]

$$\frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{A} = p\alpha \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \quad (4.12)$$

En la ecuación (4.12)  $dm/dt$  es la velocidad de pérdida de masa a la temperatura  $T$ ;  $A$  es el área expuesta de la muestra durante el proceso de sublimación o vaporización;  $p$  es la presión de vapor de la sustancia;  $M$  es la masa molar;  $R$  es la constante universal de los gases; y  $\alpha$  es el coeficiente de vaporización, el cual debe ser cercano a la unidad en condiciones de vacío o cuando la masa molar de los compuestos analizados es alta.

Por otro lado, Pieterse y Focke [106] realizaron un estudio detallado sobre el efecto de la difusión de la muestra en la fase gaseosa. Como la ecuación de Langmuir es válida estrictamente sólo en condiciones de vacío, ellos sugirieron una corrección en la que se debe tener en cuenta la difusión, lo cual lleva a una modificación a la ecuación de Langmuir (4.13); donde  $D$  es el coeficiente de difusión;  $S=A/z$ ,  $z$  corresponde a la distancia entre la interfase sólido-gas y la altura máxima de la celda de la muestra y el resto de las variables tiene el mismo significado que en (4.12)

$$\frac{dm}{dt} = p \left( \frac{MS}{RT} \right) D. \quad (4.13)$$

Como se mencionó en la sección 4.2, la relación de la presión de vapor de una sustancia con la temperatura se describe con la ecuación de Clausius – Clapeyron (4.3). Combinando las ecuaciones (4.3) y (4.13) se obtiene la expresión (4.14); donde  $B = \ln(MSD/R) + a$ , incluye los efectos de la difusión y  $a$  es la constante de integración de la ecuación (4.3)

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = B - \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{RT} \quad (4.14)$$

La ecuación (4.14) muestra que la entalpía de cambio de fase se puede determinar a partir de la pendiente de la recta que resulta de graficar  $\ln[(dm/dt) \cdot T]$  en función de  $1/T$ ; sin la necesidad de medir la presión de vapor y el coeficiente de vaporización. Por tanto, la aplicación de esta metodología para obtener entalpías de cambio de fase requiere de un dispositivo capaz de operar con un buen control y en un intervalo amplio de temperatura, además de contar con una gran sensibilidad en el registro de la masa, lo anterior se consigue con un analizador termogravimétrico.

#### 4.3.1. Equipo de análisis termogravimétrico

En este trabajo, los datos de velocidad de pérdida de masa a diferentes temperaturas para los compuestos con fórmula molecular  $C_aH_bO_c$  se obtuvieron con un equipo de análisis termogravimétrico TGA Q500 de TAINstruments, mostrado en la figura 4.9. Este equipo junto con la metodología referida en la sección 4.3, fueron probados en el Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP y descritos detalladamente en la literatura [107].



Figura 4.9. TGA Q500 TA Instruments.

El equipo TGA tiene una termobalanza con una sensibilidad de 0.1  $\mu\text{g}$  (precisión  $\pm 0.01\%$ ) y una capacidad máxima de 1 g. El intervalo de temperatura de funcionamiento abarca desde temperatura ambiente hasta 1273.15 K, con velocidades de calentamiento de 0.01 a 100  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cuenta con un sistema de calentamiento, un controlador y sensor de temperatura con una sensibilidad de 0.1 K; además, un sistema automático de carga y descarga de la muestra en la termobalanza, un intercambiador de calor y un controlador de flujo de gas inerte. La celda de muestra está hecha de platino y tiene 10.6 mm de diámetro y 1.50 mm de profundidad.

Antes de realizar las determinaciones de velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura, el TGA se calibró en masa y en temperatura. La calibración en masa se realizó utilizando masas de referencia del NIST de 100 mg y 1000 mg. La calibración en temperatura consistió en determinar las temperaturas de Curie de alumel y níquel (425.75 K y 631.35 K, respectivamente). Para probar y validar la metodología, se determinaron las entalpías de vaporización y/o sublimación de un conjunto de diez compuestos, cuyos valores han sido reportados en la literatura [47, 107].

#### 4.3.2. Desarrollo experimental de TGA

Una vez que se encontraron las condiciones experimentales óptimas con los materiales de referencia, los experimentos termogravimétricos se realizan como se describe a continuación. Antes de cada experimento, el crisol de platino de la muestra se expone a la llama de un mechero durante 3 minutos, para eliminar cualquier residuo adherido. Posteriormente se coloca en el portaceldas y se tara la balanza. Después de la tara se coloca una cantidad suficiente de compuesto (entre 10 y 20 mg) para cubrir completa y homogéneamente el fondo del crisol. A continuación se carga el crisol con la muestra en la balanza y se cierra el horno. Se inicia el experimento en las condiciones programadas previamente en el software del equipo.

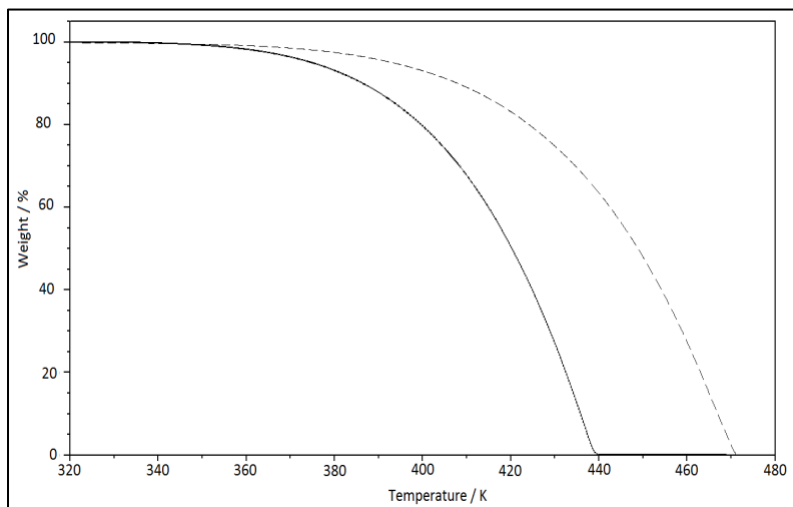
El flujo de gas de purga es muy importante en los experimentos termogravimétricos; ya que, con un flujo alto, la muestra está expuesta a la turbulencia, y a flujo bajo, los fenómenos de transporte pueden causar saturación en la fase gaseosa [104]. Normalmente se utiliza nitrógeno de alta pureza como gas inerte. Los experimentos se llevaron a cabo con un flujo de gas de 60.0

$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  y  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  en la cámara de la balanza y el horno del equipo, respectivamente (figura 4.9).

Para cada compuesto se realizan 3 o 4 experimentos, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura en la cual hay una pérdida total de la muestra, a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Durante los experimentos, se registra la variación de la masa de la muestra como una función del tiempo y de la temperatura de manera automática con el software del equipo.

### 4.3.3. Resultados de los experimentos de termogravimetría

Al final de los experimentos se obtienen termogramas similares al mostrado en la figura 4.10. La velocidad de pérdida de masa  $dm/dt$ , como función de la temperatura se obtiene utilizando el software *TA Universal Analysis*.



**Figura 4.10.** Termogramas característicos de los experimentos de termogravimetría para 2MBM (—) y 4MBM (---).

A partir de los datos experimentales, se grafica  $\ln[(dm/dt) \cdot T]$  en función de  $1/T$ ; y a partir de la pendiente de la ecuación (4.14) se calcula la entalpía de cambio de fase a la temperatura media experimental para cada experimento. El intervalo óptimo de temperatura para el análisis es de 20 K.

Posteriormente, el cálculo de las entalpías de vaporización y sublimación molares estándar a la temperatura de referencia  $T = 298.15$  K, se realiza con las ecuaciones (4.15 a 4.19) propuestas por Chickos y colaboradores [93].

Para el caso de los compuestos líquidos, las entalpías de vaporización se calculan a la temperatura de referencia utilizando la ecuación (4.15), donde  $T_{\text{vap}}$  corresponde a la temperatura media del intervalo de temperatura analizado

$$\Delta_1^g H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_1^g H_m(T_{\text{vap}}) - [-0.0642 \cdot (T_{\text{vap}} - 298.15 \text{ K})]. \quad (4.15)$$

Con respecto a los compuestos sólidos, cuando no es posible sublimarlos bajo las condiciones experimentales, se realiza la vaporización de estos en la fase líquida. Por tanto, la entalpía de vaporización primero se ajusta a la temperatura de fusión mediante la ecuación (4.16). Con la entalpía de vaporización a la temperatura de fusión, se obtiene la entalpía de sublimación sumando las entalpías de fusión y vaporización como se muestra en la ecuación (4.17). Los valores de temperatura y entalpía de fusión son aquellos determinados por DSC. Finalmente, se calcula la entalpía de sublimación a  $T = 298.15$  K usando la ecuación (4.18)

$$\Delta_1^g H_m(T_{\text{fus}}) = \Delta_1^g H_m(T_{\text{vap}}) - [-0.0642 \cdot (T_{\text{vap}} - T_{\text{fus}})], \quad (4.16)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^g H_m(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{cr}}^l H_m(T_{\text{fus}}) + \Delta_1^g H_m(T_{\text{fus}}), \quad (4.17)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^g H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^g H_m(T_{\text{fus}}) - [-0.032 \cdot (T_{\text{fus}} - 298.15 \text{ K})]. \quad (4.18)$$

Si se determina la entalpía de sublimación de los sólidos, la corrección a la temperatura de referencia se realiza con la ecuación (4.19)

$$\Delta_{\text{cr}}^g H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^g H_m(T_{\text{sub}}) - [-0.032 \cdot (T_{\text{sub}} - 298.15 \text{ K})]. \quad (4.19)$$



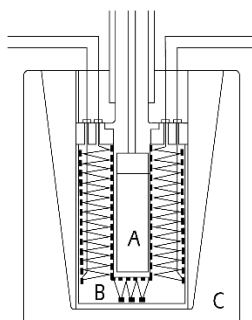
#### 4.4. Microcalorimetría Calvet

Como se mencionó en la sección 4.1, la microcalorimetría Calvet es un método directo para determinar entalpías de transición de fase sólido o líquido a gas. En esta técnica se mide directamente el calor asociado al cambio de fase de una sustancia.

En 1923 Tian fue el primero en utilizar el principio de conducción de calor para construir un calorímetro [108]. A partir del trabajo de Tian, Calvet fabricó un calorímetro de compensación de celdas gemelas, con lo que se constituye la base de la microcalorimetría Calvet actual [109-111].

Skinner y colaboradores [112] realizaron un estudio para determinar la entalpía de sublimación de compuestos sólidos utilizando microcalorimetría de alta temperatura. Posteriormente, Ribeiro da Silva y colaboradores [113] adaptaron y probaron la técnica de Skinner para determinar las entalpías de vaporización de compuestos líquidos.

El microcalorímetro Calvet está constituido por un par de celdas calorimétricas idénticas, una de referencia y una de muestra, colocadas simétricamente en posiciones opuestas dentro de un bloque metálico de capacidad calorífica elevada, controlado isotérmicamente con gran precisión. Entre cada una de las celdas y el bloque isotérmico se encuentra un número elevado de termopares, distribuidos regularmente y conectados en serie, formando una termopila (figura 4.11).



**Figura 4.11.** Esquema de la celda calorimétrica dentro de un bloque metálico rodeada de dos termopilas (adaptado de [110]).

**A.** Celda calorimétrica. **B.** Sistema de termopares. **C.** Bloque metálico isotérmico.

Los termopares conducen el calor entre las celdas calorimétricas y el bloque metálico, midiendo la diferencia de potencial entre ambos. Las dos termopilas están conectadas en forma opuesta, por lo que, en ausencia de alguna perturbación en el sistema, la diferencia de temperatura entre las dos celdas es nula. Una termopila permite detectar cualquier diferencia de temperatura entre la celda y el bloque y la otra compensa las variaciones de energía en la celda para mantener la temperatura constante. De esta forma se logra eliminar cualquier fluctuación térmica en el calorímetro, ya que estas pequeñas fluctuaciones afectan de igual modo a las dos celdas [110, 111].

Durante un proceso en la celda calorimétrica de la muestra, las dos celdas dejan de estar a la misma temperatura y, como la celda de referencia se considera el cero de temperatura, entonces la diferencia de temperatura medida entre las celdas se debe exclusivamente al proceso en estudio. Esta variación de temperatura es directamente proporcional a la diferencia de potencial generada en los sistemas de las dos termopilas. En la práctica, el calor generado entre las termopilas de las celdas de muestra y de referencia se determina a partir del área bajo la curva del termograma representativo del flujo de calor en función del tiempo [111].

La gran sensibilidad del microcalorímetro Calvet permite que sea usado en procesos que involucren la medición precisa de cantidades de calor muy pequeñas y en el estudio de fenómenos muy lentos asociados con procesos tales como, adsorción, disolución, procesos biológicos, capacidades caloríficas, cambios de fase, etc. [110].

#### 4.4.1. Equipo de microcalorimetría Calvet

La medida de las entalpías de vaporización de los compuestos líquidos con fórmula molecular  $C_aH_bO_cN_d$  se realizó en un microcalorímetro Calvet de alta temperatura Setaram HT1000D (figura 4.12). Este equipo fue instalado, probado y calibrado en el Centro de Investigación en Química del Departamento de Química y Bioquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oporto, Portugal y descrito detalladamente en la literatura [114].

En la Figura 4.13 se muestra la representación esquemática de este sistema calorimétrico, que, en términos funcionales y estructurales, puede dividirse en cuatro partes: bloque calorimétrico, celdas calorimétricas, control y medición de la temperatura y sistema de vacío.



Figura 4.12. Microcalorímetro Calvet de alta temperatura Setaram HT1000D.

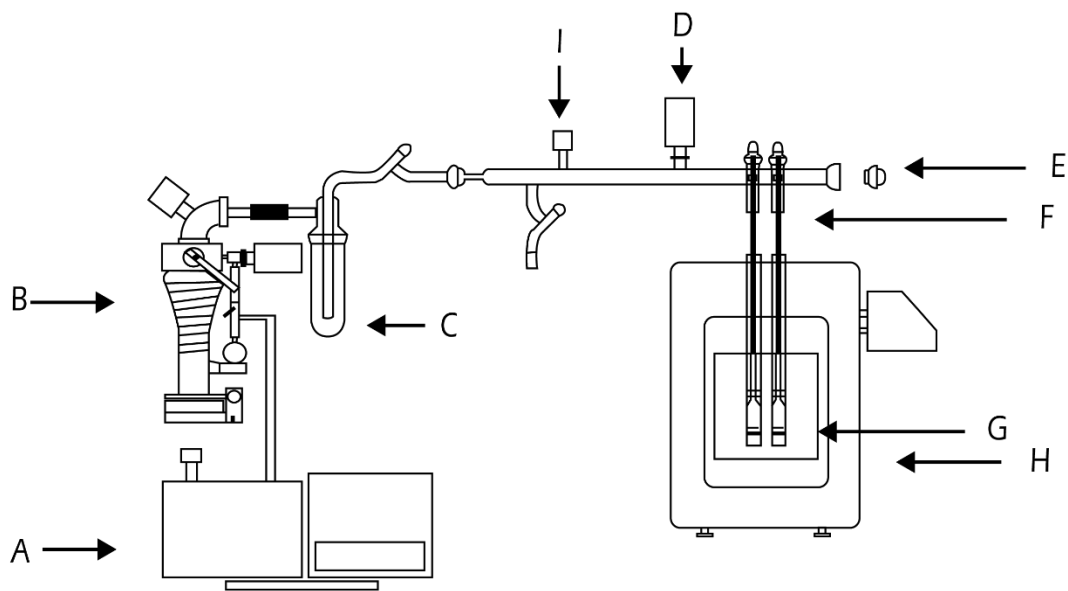
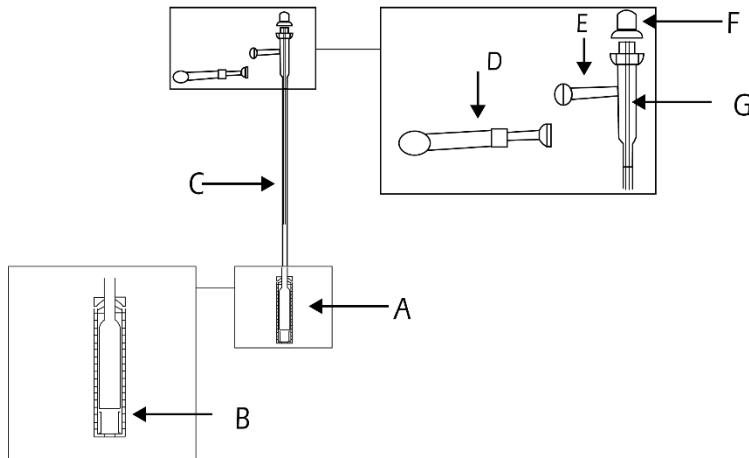


Figura 4.13. Esquema del microcalorímetro Calvet (tomado de [114]).

A. Bomba rotatoria de vacío. B. Bomba difusora de aceite. C. Trampa de vidrio. D. Manómetros Pirani y Penning. E. Línea de vacío. F. Celdas calorimétricas. G. Bloque isotérmico. H. Bloque calorimétrico HT1000D. I. Válvula.

**Bloque calorimétrico.** El bloque del microcalorímetro Calvet presenta una sensibilidad de  $3 \mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$ . Como se muestra en la figura 4.13, el bloque isotérmico de capacidad calorífica elevada, posee dos cavidades que se encuentran colocadas en el centro de éste, donde se introducen las celdas calorimétricas. Cada cavidad cuenta con 496 termopares (Pt-Pt/Rh) colocados en 16 grupos de 31 termopares cada uno, distribuidos de manera regular rodeando las celdas calorimétricas.

**Celdas calorimétricas.** Las celdas están fabricadas de vidrio Pyrex y tienen forma cilíndrica con diámetro interno de 12 mm y longitud de 50 mm. Se encuentran dentro de un cilindro de Kanthal que permite una buena conductividad con la zona caliente del bloque isotérmico. Cada una de las celdas posee una prolongación hasta el exterior del bloque calorimétrico, también hecha de vidrio Pyrex, a través de la cual se hace la conexión a la línea de vacío. Un esquema de una de estas celdas se muestra en la figura 4.14.



**Figura 4.14.** Esquema de una celda calorimétrica del microcalorímetro Calvet (adaptado de [114]).

**A.** Celda calorimétrica. **B.** Cilindro de Kanthal. **C.** Prolongación de vidrio de la celda calorimétrica. **D.** Línea de vacío. **E.** Conexión a la línea de vacío. **F.** Tapa de la prolongación de la celda calorimétrica. **G.** Tubo de vidrio.

**Control y medición de la temperatura.** El control y medición de la temperatura del sistema calorimétrico se realiza con un sistema de control Setaram G11, el cual tiene también la función de amplificar y digitalizar la señal proveniente de los termopares. Dicha señal se obtiene como resultado del flujo de energía en forma de calor observado en las celdas calorimétricas y una diferencia de potencial que es convertida en unidades de energía mediante una ecuación de calibración [114].

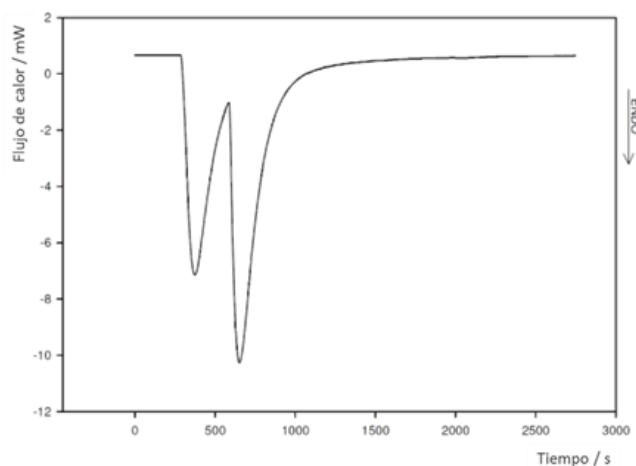
**Sistema de vacío.** El sistema de vacío está constituido por dos bombas. Una bomba rotatoria modelo Edwards RV5, la cual permite pre-evacuar el sistema y hace más eficiente el alto vacío hecho por la bomba difusora Edwards Diffstak 63. Al sistema están acoplados dos manómetros; un manómetro Pirani modelo Edwards APG-M usado para medir la presión durante el pre-vacío y un manómetro Penning modelo Edwards AIM-S utilizado para medir la presión durante el cambio de fase. En la posición central de la línea de vacío se encuentra una válvula (figura 4.13, I) con la que se realiza el vacío en las celdas calorimétricas. Entre la línea de vacío y el sistema de bombas está colocada una trampa de vidrio, la cual se enfría con nitrógeno líquido con el fin de condensar el vapor proveniente de la celda de muestra y evitar la contaminación del sistema de bombas.

#### 4.4.2. Desarrollo experimental de microcalorimetría Calvet

En cada experimento se utilizan dos tubos capilares de vidrio de masas muy próximas entre 20 y 30 mg; con una diferencia máxima de 10  $\mu\text{g}$  de forma tal que las correcciones térmicas debidas a la masa del vidrio sean muy pequeñas. La muestra en estudio se coloca dentro de uno de los capilares, mientras que el otro capilar vacío se utiliza como capilar de referencia. La masa de los tubos capilares y la muestra se mide con una microbalanza Mettler Toledo UMT2 (precisión  $\pm 0.1 \mu\text{g}$ ).

Una vez que se alcanza el equilibrio térmico entre las celdas calorimétricas y el bloque calorimétrico, lo cual se comprueba a través de una línea base horizontal, los tubos capilares de

muestra y de referencia a temperatura ambiente ( $T \approx 298$  K) se introducen simultáneamente en las celdas de muestra y referencia, respectivamente y se cierran las celdas. El primer pico que aparece en el termograma (figura 4.15) corresponde al calentamiento de los tubos capilares y de la muestra desde la temperatura ambiente hasta la temperatura experimental. Cuando se alcanza esta temperatura y la línea comienza a regresar a la base, se hace vacío en el sistema, primero se hace un pre-vacío con la bomba rotativa y luego un vacío más eficiente, con la bomba difusora. A medida que el compuesto va vaporizando, el flujo de calor resultante de esta transición de fase es medido y registrado en el termograma, correspondiendo al segundo pico de la figura 4.15. El experimento termina cuando, en el termograma, se alcanza de nuevo la línea de base; es decir, cuando se alcanza el equilibrio térmico entre las dos celdas a la temperatura predeterminada. La conexión con el sistema de vacío se cierra y se introduce aire en la línea de vacío, de forma que las dos celdas puedan ser abiertas.



**Figura 4.15.** Curva típica obtenida en un experimento de transición de fase (adaptada de [114]).

La diferencia de potencial entre las dos termopilas del bloque calorimétrico es amplificada, y digitalizada por el controlador Setaram G11 y se registra en el programa Setsoft [115]. Este programa, además de registrar los datos experimentales, también permite programar las condiciones experimentales, así como el tratamiento de los datos.

### 4.4.3. Calibración del microcalorímetro Calvet

El microcalorímetro Calvet se calibró en temperatura, al instalarse el sistema [114], utilizando un mini sensor de temperatura Pt 100, clase A 1/10 (Labfacility), calibrado de acuerdo con la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS – 90) por comparación con un sensor de temperatura SPRT (25  $\Omega$ , Tinsley, 5187A), a través de un puente de resistencias ASL, modelo F26.

En cada experimento es necesario tener en cuenta el efecto energético asociado tanto a las diferencias de masa de los tubos capilares introducidos en las celdas calorimétricas, y a las diferentes sensibilidades de ambas celdas frente a perturbaciones térmicas. Para contabilizar tales efectos se efectúan ensayos en blanco, que consisten en la introducción de dos tubos capilares vacíos, con masas aproximadas, en cada celda calorimétrica, registrando la señal entálpica resultante.

Los ensayos en blanco para este equipo, fueron realizados en un trabajo previo [114], utilizando tubos capilares de masa entre 20 y 30 mg. Se realizaron 60 ensayos a varias temperaturas, para relacionar la energía involucrada con las masas de cada capilar y la temperatura. A partir del ajuste de los resultados, se obtuvo la ecuación (4.20), la cual permite determinar el valor entálpico de la corrección de los capilares vacíos,  $\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$ , donde  $m_{\text{capm}}$  es la masa del capilar de muestra,  $m_{\text{capr}}$  corresponde a la masa del capilar de referencia,  $T$  es la temperatura seleccionada para la zona caliente del calorímetro y  $T_{\text{amb}}$  la temperatura ambiente

$$\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco}) = -20.3902 + (-0.88204m_{\text{capm}} + 0.816818m_{\text{capr}} + 1.814894)(T - T_{\text{amb}}). \quad (4.20)$$

Como ya se mencionó, los termopares distribuidos entre las celdas calorimétricas y el bloque isotérmico no cubren por completo toda la superficie externa de las celdas calorimétricas, posibilitando fugas térmicas debido a procesos de convección y radiación. Para contabilizar este efecto se realizan experimentos de calibración, bajo las mismas condiciones en que se realizan los experimentos de los compuestos en estudio. La calibración del calorímetro consiste en la determinación de una constante de calibración  $k$ , que relaciona la cantidad de calor involucrado en

un proceso de cambio de fase, a una temperatura determinada, con la respectiva área del termograma obtenido para el proceso en estudio.

La calibración del microcalorímetro puede ser eléctrica o química. La calibración química, efectuada en este trabajo, se realiza a partir de la sublimación o vaporización de una sustancia estándar cuyo valor de entalpía molar de transición de fase a una temperatura determinada  $\Delta_{\text{cr},l,298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}$ , es perfectamente conocido.

En cada experimento de calibración, la variación de entalpía correspondiente al cambio de fase de la muestra estándar,  $\Delta_{\text{cr},l,298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{calib})$ , para una determinada temperatura de trabajo, se calcula a partir del valor de la entalpía total obtenida experimentalmente,  $\Delta H_{\text{observ}}$ , corregida por la variación entálpica correspondiente a los ensayos en blanco,  $\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$ . Esto se muestra en la ecuación (4.21), donde  $M$  y  $m_{\text{est}}$  corresponden a la masa molar y a la masa de calibrante utilizada en cada experimento, respectivamente

$$\Delta_{\text{cr},l,298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{calib}) = \frac{[\Delta H_{\text{observ}} + \Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})] \cdot M}{m_{\text{est}}} . \quad (4.21)$$

El valor de la entalpía de cambio de fase de la sustancia estándar a la temperatura de trabajo se calcula a partir del valor de la entalpía de cambio de fase a 298.15 K, recomendado en la literatura, y el término de corrección  $\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}$ , obtenido de los valores proporcionados por Stull y colaboradores [116], de acuerdo a la expresión (4.22)

$$\Delta_{\text{cr},l,298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ} = \Delta_{\text{cr},l}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{teórico}, 298.15\text{ K}) + \Delta_{298.15\text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ} . \quad (4.22)$$

Finalmente, la constante de calibración  $k_{\text{cal}}$ , se obtiene a partir de la ecuación (4.23)

$$k_{\text{cal}} = \frac{\Delta_{\text{cr},l,298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}}{\Delta_{\text{cr},l,298.15\text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{calib})} . \quad (4.23)$$

La elección de la sustancia estándar para la determinación de la constante de calibración dependerá del intervalo de temperatura de trabajo [47]. Con el fin de aproximar las condiciones experimentales de la calibración a las condiciones usadas en la determinación de las entalpías de

vaporización, también se considera que la temperatura de ebullición del estándar sea lo más próxima a la de los compuestos en estudio [70].

#### 4.4.4. Tratamiento de los resultados experimentales de microcalorimetría Calvet

El estudio termocinético del proceso de cambio de fase se obtiene a partir de la medición del flujo de energía en forma de calor como una función del tiempo, representado en un termograma, semejante al de la figura 4.15. A partir de la integración de la curva, se obtiene un área, que corresponde a la variación entálpica total asociada al proceso de cambio de fase,  $\Delta H_{\text{observ}}$ ; incluyendo todas las contribuciones entálpicas de los procesos que ocurren durante un experimento, como la caída de los capilares, el calentamiento de los capilares y de la muestra desde la temperatura ambiente hasta la temperatura del experimento, así como el propio proceso de transición de fase [110].

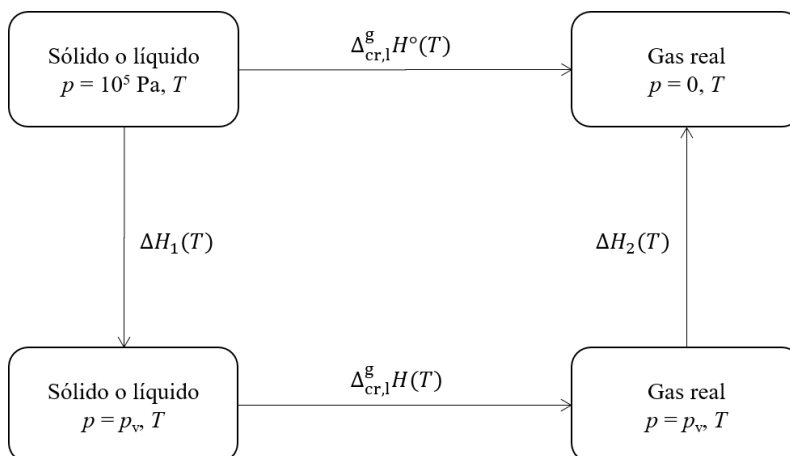
##### 4.4.4.1. Correcciones al estado estándar

La entalpía de transición de fase molar estándar a una temperatura  $T$ , para un compuesto  $X$ , se define como la variación de la entalpía asociada el proceso isotérmico de cambio de fase de un mol de  $X$ , descrito en la expresión (4.24) donde  $X(\text{cr,l})$  y  $X(\text{g})$  se encuentran en su estado estándar, descrito en la sección 3.7.1



La entalpía de cambio de fase medida a la presión de saturación ( $p_v$ ) de la sustancia condensada a la temperatura  $T$ ,  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H(T)$ , puede ser relacionada con la entalpía de cambio de fase en estado estándar  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H^{\circ}(T)$ , a través del ciclo termodinámico mostrado en la figura 4.16. A partir de este diagrama, se obtiene la ecuación (4.25), con la cual es posible calcular la entalpía de transición de fase en estado estándar a partir de la entalpía de transición de fase medida experimentalmente a la presión de saturación

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H^{\circ}(T) = \Delta H_1(T) + \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H(T) + \Delta H_2(T). \quad (4.25)$$



**Figura 4.16.** Ciclo termodinámico de la relación entre las entalpías de cambio de fase a diferentes presiones y una temperatura dada.

Los términos  $\Delta H_1(T)$  y  $\Delta H_2(T)$  pueden ser obtenidos a partir de la integración de la ecuación termodinámica (4.26) dando como resultados las expresiones (4.27) y (4.28)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m, \quad (4.26)$$

$$\Delta H_1(T) = \int_{p^{\circ}}^{p_v} \left[ -T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m \right] dp, \quad (4.27)$$

$$\Delta H_2(T) = \int_{p_v}^0 \left[ -T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m \right] dp. \quad (4.28)$$

El término  $V_m$  representa el volumen molar de la fase condensada y el volumen de la fase gaseosa, en las ecuaciones (4.27) y (4.28), respectivamente. Para la resolución de la ecuación (4.27) se considera que, para un mol de compuesto orgánico sólido o líquido, el valor del integrando es del

orden de, aproximadamente  $10^{-4} \text{ m}^3$ , pudiendo ser considerado independiente de la presión, de esta forma se obtiene la ecuación (4.29) [3]

$$\Delta H_1(T) = (10^{-4} \text{ m}^3)(p^\circ - p_v). \quad (4.29)$$

Del mismo modo, para la resolución de la ecuación (4.28) se considera que, para un mol de vapor orgánico, el valor del integrando estará comprendido entre  $10^{-3} \text{ m}^3$  y  $10^{-2} \text{ m}^3$ , considerándolo independiente de la presión, para obtener la ecuación (4.30) [3]

$$(-10^{-3} \text{ m}^3 \cdot p_v) < \Delta H_2(T) < (-10^{-2} \text{ m}^3 \cdot p_v). \quad (4.30)$$

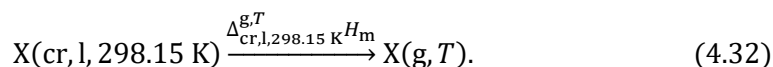
La contribución de los términos  $\Delta H_1(T)$  y  $\Delta H_2(T)$  en la ecuación (4.25) dependerá en gran medida del valor de  $p_v$ . Del análisis de la ecuación (4.29) se puede ver que el término  $\Delta H_1(T)$  tendrá un valor máximo, del orden de 10 J para  $p_v = 0$ . Tomando en cuenta que para la mayoría de compuestos orgánicos, el orden de magnitud de la entalpía de cambio de fase es de  $10^5 \text{ J}$  y que la incertidumbre asociada con los errores experimentales es del orden de  $10^1$  y  $10^3 \text{ J}$ , la contribución del término  $\Delta H_1(T)$  es despreciable. En cuanto a la contribución del término  $\Delta H_2(T)$  para sustancias con presiones de vapor menores que  $10^4 \text{ Pa}$  su valor puede ser despreciado. Sin embargo, para sustancias con presiones de vapor entre  $10^4$  y  $10^5 \text{ Pa}$ , el valor de  $\Delta H_2(T)$  está comprendida entre -100 y -10 J y se puede cometer un error al despreciar la contribución de este término en la ecuación (4.25) [3].

Como la mayoría de compuestos orgánicos a una temperatura de 298.15 K tienen presiones de vapor menores a  $10^4 \text{ Pa}$ , los términos  $\Delta H_1(T)$  y  $\Delta H_2(T)$  pueden ser despreciados en la ecuación (4.25) sin introducir errores significativos; de tal manera que la entalpía de cambio de fase en estado estándar es aproximadamente igual a la entalpía de cambio de fase medida a la presión de vapor de la sustancia condensada a la temperatura  $T$  (ecuación (4.31)):

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H^\circ(T) \approx \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H(T). \quad (4.31)$$

#### 4.4.4.2. Cálculo de la entalpía de cambio de fase molar estándar

En microcalorimetría Calvet, el proceso de cambio de fase (sublimación o vaporización) que ocurre en la celda de muestra a una temperatura  $T$  se representa por (4.32), donde la variación entálpica medida corresponde a  $\Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}$ :



A partir de la integración del termograma obtenido en cada experimento, se obtiene la variación entálpica total involucrada en el proceso de cambio de fase,  $\Delta H_{\text{observ}}$ . Como se mencionó en la sección 4.4.3, el valor de la corrección entálpica de los blancos,  $\Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco})$  (4.20), debe ser considerado en el valor entálpico total. Por lo tanto, el valor de la variación entálpica corregida,  $\Delta H_{\text{corregida}}$ , se muestra en la igualdad (4.33)

$$\Delta H_{\text{corregida}} = \Delta H_{\text{observ}} + \Delta H_{\text{corr}}(\text{blanco}). \quad (4.33)$$

El valor de la entalpía de cambio de fase (sublimación o vaporización) observada se calcula a partir de la expresión (4.34), donde  $k_{\text{cal}}$  es la constante de calibración,  $M$  y  $m_{\text{muestra}}$  corresponden a la masa molar y la masa de muestra del compuesto en estudio, respectivamente y,  $\Delta H_{\text{corregida}}$  es el valor entálpico corregido calculado con (4.33)

$$\Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}} = \frac{\Delta H_{\text{corregida}} \cdot k_{\text{cal}} \cdot M}{m_{\text{muestra}}}. \quad (4.34)$$

Considerando las correcciones al estado estándar, descritas en la sección anterior, se obtiene la entalpía de cambio de fase molar estándar a una temperatura  $T$  mediante la ecuación (4.35)

$$\Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}} \approx \Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ}. \quad (4.35)$$

La entalpía de sublimación o vaporización molar estándar a la temperatura de referencia  $T = 298.15 \text{ K}$ , se relaciona con el valor obtenido a la temperatura experimental  $T$ , obtenida con (4.35), de acuerdo al ciclo termodinámico mostrado en la figura 4.17. A partir de este ciclo se obtiene la ecuación (4.36)

$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr,l},298.15 \text{ K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ} - \Delta_{298.15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}. \quad (4.36)$$

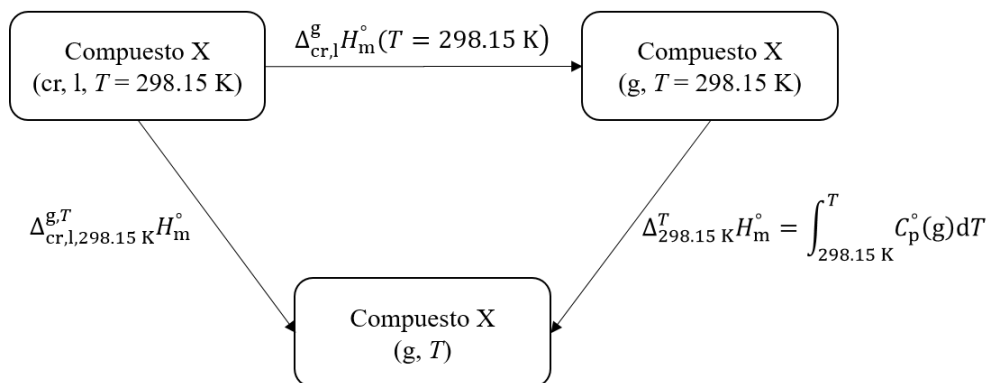


Figura 4.17. Ciclo termodinámico para calcular la entalpía de cambio de fase estándar a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

El valor del término entálpico de corrección  $\Delta_{298.15 \text{ K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}$  se calcula, de manera análoga al método de efusión de Knudsen, a partir de las capacidades caloríficas en fase gaseosa para cada uno de los compuestos en estudio. La descripción de la obtención de esta propiedad ha sido descrita en la sección 4.2.

## 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1. Calorimetría diferencial de barrido

Mediante calorimetría diferencial de barrido se determinó la fracción molar ( $x$ ), la capacidad calorífica molar ( $C_p$ ), la entalpía de fusión ( $\Delta_{cr}^1 H_m$ ) y la temperatura de fusión ( $T_{fus}$ ) de ocho compuestos derivados de benzoatos de etilo y de metilo. En la tabla 5.1 se presentan los resultados obtenidos por DSC. Se muestran los valores promedio de  $n$  ( $n \geq 4$ ) resultados independientes, donde la incertidumbre corresponde a la desviación estándar de la media [117].

Es importante mencionar que ninguno de los compuestos estudiados por este método presentó alguna transición de fase dentro de los intervalos de temperatura de trabajo, como lo muestran los termogramas obtenidos.

Los valores de temperatura y entalpía de fusión proporcionan información sobre las interacciones intermoleculares de las sustancias. A partir de los resultados obtenidos, se puede ver que los isómeros sustituidos en la posición 2, los cuales son líquidos a temperatura ambiente, presentan las temperaturas y entalpías de fusión menores, en comparación con los isómeros sustituidos en las posiciones 3 y 4 del anillo aromático. Este comportamiento se atribuye a que en estas moléculas las interacciones intramoleculares predominan sobre las interacciones intermoleculares.

Por otro lado, los compuestos sólidos, en particular aquellos sustituidos con un grupo  $-OH$  (HBMs y HBES), presentan los valores de temperatura y entalpía de fusión mayores, esto debido a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares en ellos.

Otra tendencia observada son la temperatura y entalpía de fusión mayores para los compuestos 4HBM y 4HBE, en comparación con los isómeros sustituidos en la posición 3. Esto se atribuye a que aquellos sustituidos en la posición 4 presentan interacciones intermoleculares más intensas en comparación a sus isómeros, debido a que existe un menor impedimento estérico en estas estructuras.

También se distingue que los compuestos sustituidos con un grupo hidroxilo en la misma posición presentan propiedades muy similares entre ellos y, las diferencias pequeñas entre éstas se

deben al aumento de un carbono en la cadena del grupo éster. Sin embargo, cuando el sustituyente cambia de  $-\text{OH}$  a  $-\text{OCH}_3$ , en el caso de los compuestos sustituidos en la posición 4, se abate la temperatura y la entalpía de fusión. Lo anterior se debe a que los compuestos sustituidos con un grupo hidroxilo pueden formar enlaces de hidrógeno intermoleculares, mientras que el compuesto sustituido con el grupo metoxi no.

Con respecto a la capacidad calorífica de los compuestos en fase condensada a  $T = 298.15 \text{ K}$ , los compuestos sustituidos en la posición 2 presentan una mayor capacidad calorífica en comparación con sus isómeros sustituidos en posición 3 y 4, debido a que son líquidos a la temperatura de referencia y tienen un mayor número de grados de libertad que los compuestos sólidos.

Por otro lado, debido a que la capacidad calorífica depende de los modos traslacionales, rotacionales y vibracionales presentes en las estructuras de las moléculas, ésta será mayor cuando se aumenta el número de átomos y de enlaces en las moléculas; por lo tanto, los compuestos HBEs tendrán la capacidad calorífica mayor con respecto a los compuestos HBMs.

Compuesto	$x$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$C_{\text{p,m}}(298.15 \text{ K})$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
2HBE	$0.9994 \pm 0.0004$	$274.48 \pm 0.34$	$24.20 \pm 0.19$	$88.17 \pm 0.70$	$283.07 \pm 0.32$
3HBE	$0.9998 \pm 0.0001$	$345.38 \pm 0.26$	$25.80 \pm 0.11$	$74.70 \pm 0.32$	$217.22 \pm 0.72$
4HBE	$0.9999 \pm 0.0001$	$388.85 \pm 0.24$	$27.49 \pm 0.09$	$70.70 \pm 0.24$	$233.93 \pm 0.57$
2HBM	$0.9996 \pm 0.0005$	$271.49 \pm 0.96$	$16.29 \pm 0.83$	$60.00 \pm 3.06$	$244.35 \pm 0.32$
3HBM	$0.9999 \pm 0.0001$	$344.25 \pm 0.24$	$20.12 \pm 0.14$	$58.45 \pm 0.41$	$204.98 \pm 0.37$
4HBM	$0.9997 \pm 0.0001$	$399.00 \pm 0.24$	$25.84 \pm 0.61$	$64.76 \pm 1.53$	$214.41 \pm 0.95$
2MBM	$0.9977 \pm 0.0004$	$276.42 \pm 0.45$	$16.61 \pm 0.54$	$60.09 \pm 1.96$	$306.87 \pm 0.20$

---

4MBM	$0.9999 \pm 0.0001$	$321.22 \pm 0.24$	$19.90 \pm 0.23$	$61.95 \pm 0.72$	$227.71 \pm 0.14$
------	---------------------	-------------------	------------------	------------------	-------------------

---

## 5.2. Calorimetría de combustión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de los experimentos de calorimetría de combustión. Las tablas 5.2 y 5.3 muestran los resultados de los experimentos de calibración con ácido benzoico de los calorímetros CC-BUAP y CC-NPL, respectivamente. La tabla 5.4 presenta los resultados de la combustión del ácido succínico, estándar secundario utilizado para corroborar la exactitud del calorímetro CC-BUAP. Como se puede ver, los resultados obtenidos están en buena concordancia con los valores recomendados, lo cual le da certeza a los valores de energía de combustión determinados en este equipo.

En las tablas 5.5 a la 5.18 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de combustión para los catorce compuestos en estudio. 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 todas las tablas (5.2 a 5.18), la incertidumbre asociada con los resultados corresponde a la desviación estándar de la media.

En estas tablas,  $m$  (compuesto),  $m$  (CO<sub>2</sub>, total),  $m$  (AP),  $m$  (PE),  $m$  (AB),  $m$  (algodón),  $m$  (Melinex),  $m$  (carbono), y  $m$  (Pt) son las masas del compuesto, del dióxido de carbono, de los materiales auxiliares (aceite de parafina, polietileno, ácido benzoico, algodón, Melinex, respectivamente), de los residuos de carbono 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,  $\Delta T_{\text{corr}}$  es el término de corrección de la temperatura,  $\Delta T_c$  es el incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon_i(\text{cont})$  y  $\varepsilon_f(\text{cont})$  son los equivalentes energéticos del contenido de la bomba en los estados inicial y final, respectivamente;  $\Delta m$  (H<sub>2</sub>O) representa la diferencia entre la cantidad de agua colocada en el calorímetro y la masa de agua media utilizada en la determinación del  $\varepsilon(\text{calor})$ ;  $\Delta U_{\text{IBP}}$  es la energía del proceso isotérmico de la bomba calculada a partir de las ecuaciones (3.11) y (3.12).  $\Delta U(\text{HNO}_3)$  es la corrección energética para la formación de ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía de ignición suministrada al proceso para iniciar la reacción de combustión;  $\Delta U_{\Sigma}$  representa la energía asociada con 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 las ecuaciones (3.13) y (3.14); % CO<sub>2</sub> es el porcentaje de dióxido de carbono recuperado. El cálculo de la energía de combustión estándar se realizó usando las reacciones de combustión idealizadas para cada uno de los compuestos, las cuales corresponden a las ecuaciones (3.15) a (3.19).

**Tabla 5.2.** Resultados de los experimentos de calibración del calorímetro de combustión CC-BUAP con ácido benzoico (AB) a  $T = 298.15$  K.

$m$ (AB)/g	1.00423	1.00514	1.00514	1.00331	1.00256	1.00419	1.00361
$m$ (algodón)/g	0.00287	0.00352	0.00321	0.00320	0.00303	0.00263	0.00297
$m$ (Pt)/g	11.49670	11.49645	11.49632	11.49533	11.49517	11.49551	11.49543
$T_i$ /K	295.4778	295.4793	295.4756	295.4746	295.4712	295.4710	295.4722
$T_f$ /K	298.1392	298.1425	298.1367	298.1333	298.1217	298.1286	298.1275
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.0380	0.0366	0.0343	0.0381	0.0312	0.0351	0.0342
$\Delta T_c$ /K	2.6234	2.6266	2.6268	2.6206	2.6193	2.6225	2.6211
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0183	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	0.0042
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	26.5944	26.6295	26.6243	26.5757	26.5530	26.5894	26.5797
$(-m\Delta_c u)$ (algodón)/kJ	0.0486	0.0596	0.0544	0.0542	0.0513	0.0446	0.0503
$(-m\Delta_c u)$ (AB)/kJ	26.5458	26.5699	26.5699	26.5215	26.5017	26.5448	26.5294
$\varepsilon(\text{calor})\cdot(\Delta T_c)/\text{kJ}$	26.5538	26.5888	26.5836	26.5352	26.5125	26.5488	26.5391
$\varepsilon(\text{calor})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	10.1219	10.1229	10.1201	10.1256	10.1220	10.1235	10.1252

$$\langle \varepsilon(\text{calor}) / \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1} \rangle = 10.1230 \pm 0.0007$$

**Tabla 5.3.** Resultados de los experimentos de calibración del calorímetro de combustión CC-NPL con ácido benzoico (AB) a  $T = 298.15$  K.

$m$ (AB)/g	0.80534	0.66158	0.77714	0.71710	0.79213	0.78573	0.71601	0.79545	0.79467
$m$ (algodón)/g	0.00260	0.00241	0.00284	0.00257	0.00256	0.00292	0.00278	0.00274	0.00275
$\Delta T_c$ /K	1.37185	1.12720	1.32308	1.22017	1.34872	1.33806	1.21916	1.35491	1.35231
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	14.78	14.50	14.76	14.58	14.80	14.78	14.62	14.80	14.80
$\Delta m$ (H <sub>2</sub> O)/g	-2.4	-1.3	-1.2	3.6	0.2	-1.0	-0.6	-1.4	-0.2
$\Delta U$ (AB)/J	21288.43	17487.89	20542.86	18955.70	20939.19	20770.13	18926.86	21027.03	21006.40
$\Delta U$ (algodón)/J	42.22	39.14	46.12	41.74	41.57	47.42	45.15	44.50	44.66
$\Delta U$ (HNO <sub>3</sub> )/J	1.31	0.26	0.45	0.32	0.46	2.33	0.58	1.10	1.04
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{J}$	1.19	1.20	1.21	1.20	1.19	1.19	1.19	1.20	1.20
$\varepsilon(\text{calor})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	15.5459	15.5414	15.5529	15.5411	15.5417	15.5501	15.5509	15.5447	15.5520

$$\langle \varepsilon(\text{calor}) / \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1} \rangle = 15.5467 \pm 0.0016$$

**Tabla 5.4.** Resultados de los experimentos de combustión de ácido succínico (AS) a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (AS)/g	1.20104	1.20016	1.19851	1.20119	1.20046	1.20209
$m$ (AB)/g	0.30043	0.30188	0.30206	0.29972	0.30176	0.29986
$m$ (algodón)/g	0.00288	0.00292	0.00282	0.00259	0.00274	0.00263
$m$ (Pt)/g	11.49826	11.50292	11.50102	11.49917	11.49788	11.49930
$T_i$ /K	295.4698	295.4711	295.4714	295.4742	295.4738	295.4734
$T_f$ /K	297.7951	297.7997	297.7988	297.8000	297.8046	297.8003
$\Delta T_{\text{cont}}$ /K	0.0388	0.0393	0.0396	0.0413	0.0414	0.0404
$\Delta T_c$ /K	2.2865	2.2893	2.2878	2.2845	2.2894	2.2865
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0178	0.0178	0.0178	0.0178	0.0178	0.0178
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0194	0.0194	0.0194	0.0194	0.0194	0.0194
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	23.1821	23.2105	23.1953	23.1618	23.2115	23.1821
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0239	0.0239	0.0239	0.0238	0.0239	0.0239
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0488	0.0495	0.0478	0.0439	0.0464	0.0446
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (AB)/kJ	7.9355	7.9738	7.9785	7.9167	7.9706	7.9204
$-\Delta_c u^\circ$ (AS)/kJ·g <sup>-1</sup>	12.6340	12.6344	12.6366	12.6353	12.6373	12.6390

	<i>Este trabajo</i>	<i>Valores recomendados [47, 77]</i>
$-\Delta_c u^\circ/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	$12.6361 \pm 0.0008$	$12.6380 \pm 0.0016$
$-\Delta_c U^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$1492.17 \pm 0.28$	$1492.4 \pm 0.2$
$-\Delta_c H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$1490.93 \pm 0.28$	$1491.2 \pm 0.2$
$-\Delta_f H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$940.60 \pm 0.60$	$940.4 \pm 0.5$

**Tabla 5.5.** Resultados de los experimentos de combustión de 2HBE a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (2HBE)/g	0.79473	0.80105	0.80103	0.78233	0.79625	0.78998	0.79026
$m$ (PE)/g	0.08012	0.08432	0.08223	0.07436	0.07209	0.07113	0.06683
$m$ (algodón)/g	0.00303	0.00273	0.00284	0.00289	0.00292	0.00254	0.00284
$m$ (Pt)/g	11.49469	11.49363	11.49372	11.50007	11.49746	11.49722	11.49870
$T_i$ /K	295.4706	295.4710	295.4692	295.4700	295.4688	295.4673	295.4674
$T_f$ /K	297.9533	297.9892	297.9770	297.8931	297.9171	297.8950	297.8772
$\Delta T_{\text{corr}}/K$	0.0369	0.0377	0.0361	0.0358	0.0353	0.0364	0.0367
$\Delta T_c/K$	2.4458	2.4805	2.4717	2.3873	2.4130	2.3913	2.3731
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0185	0.0185	0.0185	0.0184	0.0185	0.0184	0.0184
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	24.7969	25.1488	25.0596	24.2037	24.4643	24.2442	24.0597
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0147	0.0149	0.0149	0.0144	0.0147	0.0145	0.0145
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (PE)/kJ	3.7152	3.9100	3.8131	3.4481	3.3429	3.2983	3.0990
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0513	0.0463	0.0481	0.0490	0.0495	0.0430	0.0481
$-\Delta_c u^\circ$ (2HBE)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	26.4438	26.4373	26.4453	26.4495	26.4455	26.4417	26.4446
<b><math>\langle -\Delta_c u^\circ/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 26.4440 \pm 0.0014</math></b>							

**Tabla 5.6.** Resultados de los experimentos de combustión de 3HBE a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (3HBE)/g	1.00336	1.00406	1.00309	1.00330	1.00288	1.00323	1.00321
$m$ (algodón)/g	0.00273	0.00276	0.00263	0.00262	0.00240	0.00220	0.00182
$m$ (Pt)/g	11.50170	11.49743	11.49828	11.49347	11.49388	11.49385	11.49375
$T_i$ /K	295.4670	295.4675	295.4664	295.4671	295.4672	295.4670	295.4663
$T_f$ /K	298.1127	298.1136	298.1106	298.1113	298.1096	298.1126	298.1110
$\Delta T_{\text{corr}}/K$	0.0330	0.0310	0.0320	0.0315	0.0311	0.0337	0.0335
$\Delta T_c/K$	2.6127	2.6151	2.6122	2.6127	2.6113	2.6119	2.6112
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0186	0.0186	0.0186	0.0186	0.0186	0.0186	0.0186
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	26.4890	26.5133	26.4839	26.4890	26.4748	26.4809	26.4738
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0179	0.0179	0.0179	0.0179	0.0179	0.0179	0.0179
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0463	0.0468	0.0446	0.0444	0.0407	0.0373	0.0308
$-\Delta_c u^\circ$ (3HBE)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	26.3363	26.3417	26.3400	26.3398	26.3403	26.3406	26.3405
<b><math>\langle -\Delta_c u^\circ/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 26.3399 \pm 0.0006</math></b>							

**Tabla 5.7.** Resultados de los experimentos de combustión de 4HBE a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (4HBE)/g	0.90132	0.90382	0.90137	0.89892	0.89846	0.89917	0.89956
$m$ (AP)/g	0.11236	0.05155	0.05652	0.04707	0.04714	0.05696	0.06082
$m$ (algodón)/g	0.00253	0.00265	0.00243	0.00251	0.00278	0.00299	0.00282
$m$ (Pt)/g	11.49854	11.49860	11.50112	11.49361	11.49334	11.49351	11.49753
$T_i$ /K	295.4672	295.4673	295.4669	295.4672	295.4684	295.4689	295.4701
$T_f$ /K	298.3508	298.0855	298.1014	298.0514	298.0517	298.0991	298.1194
$\Delta T_{\text{cont}}/K$	0.0278	0.0330	0.0335	0.0321	0.0315	0.0312	0.0322
$\Delta T_c/K$	2.8558	2.5852	2.6010	2.5521	2.5518	2.5990	2.6171
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0174	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0189	0.0186	0.0187	0.0186	0.0186	0.0186	0.0187
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	28.9550	26.2104	26.3706	25.8747	25.8716	26.3503	26.5339
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0177	0.0167	0.0168	0.0165	0.0165	0.0167	0.0168
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (AP)/kJ	5.1952	2.3837	2.6135	2.1765	2.1797	2.6338	2.8123
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0429	0.0449	0.0412	0.0425	0.0471	0.0507	0.0478
$-\Delta_c u^\circ$ (4HBE)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	26.2939	26.2941	26.2923	26.2973	26.2987	26.3010	26.2984
<b><math>\langle -\Delta_c u^\circ/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 26.2965 \pm 0.0012</math></b>							

**Tabla 5.8.** Resultados de los experimentos de combustión de 2HBM a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (2HBM)/g	0.73715	0.80973	0.78288	0.78062	0.78453	0.78763	0.78536
$m$ (PE)/g	0.07692	0.07748	0.07981	0.08020	0.06770	0.06594	0.07233
$m$ (algodón)/g	0.00234	0.00216	0.00271	0.00260	0.00265	0.00212	0.00252
$m$ (Pt)/g	11.49032	11.49572	11.49468	11.4956	11.49470	11.49673	11.49648
$T_i$ /K	295.4735	295.4858	295.4812	295.4815	295.4975	295.4791	295.4962
$T_f$ /K	297.6627	297.8566	297.7984	297.7951	297.7751	297.7439	297.7881
$\Delta T_{\text{cont}}/K$	0.0404	0.0433	0.0433	0.0441	0.0550	0.0437	0.0463
$\Delta T_c/K$	2.1488	2.3275	2.2739	2.2695	2.2226	2.2211	2.2456
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0172	0.0174	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0181	0.0183	0.0183	0.0183	0.0182	0.0182	0.0182
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	21.7846	23.5973	23.0534	23.0088	22.5332	22.5180	22.7665
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0138	0.0153	0.0148	0.0147	0.0146	0.0147	0.0147
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (PE)/kJ	3.5669	3.5929	3.7010	3.7192	3.1395	3.0578	3.3539
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0397	0.0366	0.0459	0.0441	0.0449	0.0359	0.0427
$-\Delta_c u^\circ$ (2HBM)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	24.6411	24.6409	24.6420	24.6353	24.6443	24.6430	24.6450
<b><math>\langle -\Delta_c u^\circ/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 24.6417 \pm 0.0012</math></b>							

**Tabla 5.9.** Resultados de los experimentos de combustión de 3HBM a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (3HBM)/g	1.00300	1.00481	1.00518	1.00419	1.00447	1.00457	1.00487
$m$ (algodón)/g	0.00300	0.00250	0.00244	0.00217	0.00232	0.00231	0.00261
$m$ (Pt)/g	11.49268	11.49308	11.49268	11.49284	11.49269	11.49625	11.49673
$T_i$ /K	295.4824	295.4800	295.4814	295.4807	295.4809	295.4796	295.4799
$T_f$ /K	297.9610	297.9617	297.9641	297.9600	297.9620	297.9602	297.9615
$\Delta T_{\text{cont}}/K$	0.0418	0.0417	0.0416	0.0408	0.0420	0.0413	0.0411
$\Delta T_c/K$	2.4368	2.4400	2.4411	2.4385	2.4391	2.4393	2.4405
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0184	0.0184	0.0184	0.0184	0.0184	0.0184	0.0184
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	24.7054	24.7379	24.7490	24.7227	24.7288	24.7308	24.7429
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0509	0.0424	0.0414	0.0368	0.0393	0.0392	0.0442
$-\Delta_c u^\circ$ (3HBM)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	24.5626	24.5592	24.5622	24.5648	24.5615	24.5612	24.5609
$\langle -\Delta_c u^\circ/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 24.5618 \pm 0.0007$							

**Tabla 5.10.** Resultados de los experimentos de combustión de 4HBM a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (4HBM)/g	0.90236	0.90163	0.90449	0.90191	0.90292	0.90245	0.89902
$m$ (AP)/g	0.09806	0.09670	0.08740	0.09888	0.10109	0.09868	0.10044
$m$ (algodón)/g	0.00251	0.00256	0.00325	0.00291	0.00286	0.00276	0.00251
$m$ (Pt)/g	11.49341	11.49998	11.49952	11.49661	11.49569	11.49962	11.49592
$T_i$ /K	295.4762	295.4738	295.4770	295.4756	295.4757	295.4758	295.4759
$T_f$ /K	298.1456	298.1352	298.1053	298.1487	298.1604	298.1483	298.1481
$\Delta T_{\text{cont}}/K$	0.0356	0.0361	0.0369	0.0358	0.0355	0.0353	0.0362
$\Delta T_c/K$	2.6338	2.6253	2.5914	2.6373	2.6492	2.6372	2.6360
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0187	0.0186	0.0186	0.0187	0.0187	0.0187	0.0187
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	26.7035	26.6173	26.2735	26.7390	26.8597	26.7380	26.7258
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0178	0.0177	0.0177	0.0178	0.0179	0.0178	0.0178
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (AP)/kJ	4.5343	4.4714	4.0414	4.5722	4.6741	4.5629	4.6440
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0425	0.0434	0.0551	0.0493	0.0485	0.0468	0.0425
$-\Delta_c u^\circ$ (4HBM)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	24.5012	24.4943	24.4992	24.5032	24.4974	24.5005	24.4950
$\langle -\Delta_c u^\circ/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 24.4987 \pm 0.0012$							

**Tabla 5.11.** Resultados de los experimentos de combustión de 2MBM a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (2MBM)/g	0.80323	0.80647	0.80503	0.79012	0.79781	0.80147
$m$ (PE)/g	0.08126	0.06736	0.07538	0.08006	0.07378	0.06620
$m$ (algodón)/g	0.00212	0.00238	0.00248	0.00257	0.00242	0.00234
$m$ (Pt)/g	11.49543	11.4958	11.49391	11.49346	11.49372	11.49339
$T_i$ /K	295.4742	295.4729	295.4755	295.4731	295.4745	295.4772
$T_f$ /K	298.0263	297.9696	298.0048	297.9844	297.9779	297.9559
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.0377	0.0366	0.0363	0.0360	0.0358	0.0366
$\Delta T_c$ /K	2.5144	2.4601	2.4930	2.4753	2.4676	2.4421
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0176	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0185	0.0185	0.0185	0.0185	0.0185	0.0184
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	25.4932	24.9422	25.2759	25.0964	25.0183	24.7597
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0149	0.0148	0.0149	0.0147	0.0147	0.0147
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (PE)/kJ	3.7684	3.1237	3.4954	3.7127	3.4212	3.0698
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0359	0.0403	0.0420	0.0436	0.0410	0.0397
$-\Delta_c u^\circ$ (2MBM)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	26.9836	26.9860	26.9848	26.9901	27.0007	26.9948
$\langle -\Delta_c u^\circ/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 26.9900 \pm 0.0027$						

**Tabla 5.12.** Resultados de los experimentos de combustión de 4MBM a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (4MBM)/g	1.00468	1.00430	1.00324	1.00226	1.01654	1.00454
$m$ (algodón)/g	0.00278	0.00242	0.00245	0.00252	0.00231	0.00249
$m$ (Pt)/g	11.49335	11.49278	11.49270	11.49742	11.48947	11.48926
$T_i$ /K	295.4756	295.4788	295.4780	295.4772	295.4727	295.4812
$T_f$ /K	298.1669	298.1704	298.1669	298.1621	298.1965	298.1795
$\Delta T_{\text{corr}}$ /K	0.0369	0.0387	0.0388	0.0373	0.0388	0.0448
$\Delta T_c$ /K	2.6544	2.6529	2.6501	2.6476	2.6850	2.6535
$\varepsilon_i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0186	0.0186	0.0186	0.0186	0.0187	0.0186
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	26.9122	26.8970	26.8686	26.8432	27.2225	26.9031
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0179	0.0179	0.0179	0.0179	0.0181	0.0179
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0471	0.0410	0.0415	0.0427	0.0391	0.0422
$-\Delta_c u^\circ$ (4MBM)/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	26.7221	26.7232	26.7226	26.7222	26.7233	26.7217
$\langle -\Delta_c u^\circ/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 26.7225 \pm 0.0003$						

**Tabla 5.13.** Resultados de los experimentos de combustión de 2NBM a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (CO <sub>2</sub> , total)/g	1.65354	1.58400	1.52436	1.42593	1.74292	1.68946
$m$ (2NBM)/g	0.78854	0.70186	0.67286	0.62169	0.78124	0.75617
$m$ (algodón)/g	0.00318	0.00290	0.00260	0.00274	0.00287	0.00278
$m$ (Melinex)/g	0.05056	0.09363	0.09274	0.09325	0.09458	0.09399
$m$ (carbono)/g	0.00000	0.00000	0.00000	0.00010	0.00000	0.00000
$\Delta T_c$ /K	1.14738	1.09316	1.05207	0.98293	1.20202	1.16711
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	14.31	14.25	14.20	14.13	14.37	14.34
$\Delta m$ (H <sub>2</sub> O)/g	-1.4	-0.1	-0.1	0.4	-2.5	0.1
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{J}$	17847.67	17010.15	16370.71	15296.85	18692.14	18161.93
$\Delta U$ (carbono)/J	0.00	0.00	0.00	3.30	0.00	0.00
$\Delta U$ (Melinex)/J	-1158.00	-2144.21	-2123.88	-2135.53	-2166.14	-2152.66
$\Delta U$ (algodón)/J	-51.64	-47.10	-42.22	-44.50	-46.61	-45.15
$\Delta U$ (HNO <sub>3</sub> )/J	36.97	33.98	33.45	30.41	38.75	36.37
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{J}$	0.56	0.54	0.60	0.59	0.54	0.57
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	15.74	14.89	14.28	13.27	16.52	16.02
$-\Delta_c u^\circ$ (2NBM)/J·g <sup>-1</sup>	21032.31	21043.14	21039.04	21032.75	21022.55	21041.65
%CO <sub>2</sub>	100.036	100.063	100.049	100.053	100.043	99.961
<b><math>\langle -\Delta_c u^\circ/\text{J}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 21035.24 \pm 3.13</math></b>						
<b><math>\langle \% \text{CO}_2 \rangle = (100.03 \pm 0.02)</math></b>						

**Tabla 5.14.** Resultados de los experimentos de combustión de 3NBM a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (CO <sub>2</sub> , total)/g	1.76175	1.60087	1.74629	1.73013	1.73601	1.73495
$m$ (3NBM)/g	0.90388	0.82131	0.89579	0.88839	0.89071	0.88991
$m$ (algodón)/g	0.00307	0.00282	0.00323	0.00213	0.00298	0.00329
$m$ (carbono)/g	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
$\Delta T_c$ /K	1.21232	1.10174	1.20187	1.19104	1.19492	1.19438
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	14.42	14.27	14.40	14.37	14.38	14.37
$\Delta m$ (H <sub>2</sub> O)/g	-0.2	0.2	1.4	0.3	-0.8	1.3
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{J}$	18864.04	17145.06	18709.46	18535.36	18590.24	18592.33
$\Delta U$ (carbono)/J	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta U$ (algodón)/J	-49.86	-45.80	-52.46	-34.59	-48.40	-53.43
$\Delta U$ (HNO <sub>3</sub> )/J	39.79	38.10	39.91	40.52	40.54	41.14
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{J}$	1.20	1.19	1.20	1.20	0.50	0.59
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	17.10	15.38	16.93	16.75	16.76	16.76
$-\Delta_c u^\circ$ (3NBM)/J·g <sup>-1</sup>	20750.60	20752.82	20762.61	20759.15	20751.97	20766.63
%CO <sub>2</sub>	99.733	99.755	99.741	99.742	99.986	99.938
<b><math>\langle -\Delta_c u^\circ/\text{J}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 20757.30 \pm 2.66</math></b>						
<b><math>\langle \% \text{CO}_2 \rangle = (99.82 \pm 0.05)</math></b>						

**Tabla 5.15.** Resultados de los experimentos de combustión de 4NBM a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (CO <sub>2</sub> , total)/g	1.77609	1.73877	1.73406	1.69040	1.68798	1.66713
$m$ (4NBM)/g	0.91146	0.89242	0.89041	0.86754	0.86604	0.85519
$m$ (algodón)/g	0.00283	0.00264	0.00236	0.00263	0.00293	0.00308
$m$ (carbono)/g	0.00000	0.00000	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000
$\Delta T_c$ /K	1.22415	1.18981	1.19553	1.16549	1.16338	1.14889
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	14.44	14.40	14.39	14.35	14.35	14.34
$\Delta m$ (H <sub>2</sub> O)/g	-1.0	25.5	-1.7	-2.5	-1.3	-0.5
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{J}$	19044.04	18641.70	18595.24	18124.06	18097.09	17875.52
$\Delta U$ carbono)/J	0.00	0.00	3.30	0.00	0.00	0.00
$\Delta U$ (algodón)/J	-45.96	-42.87	-38.33	-42.71	-47.58	-50.02
$\Delta U$ (HNO <sub>3</sub> )/J	38.70	38.10	39.31	38.70	38.16	37.56
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{J}$	1.18	1.20	1.21	1.20	0.54	0.59
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	17.23	16.83	16.77	16.30	16.28	16.07
$-\Delta_c u^\circ$ (4NBM)/J·g <sup>-1</sup>	20780.96	20778.08	20780.15	20777.38	20777.90	20780.52
%CO <sub>2</sub>	100.010	100.027	100.011	100.023	100.018	99.972
<b><math>\langle -\Delta_c u^\circ/\text{J}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 20779.16 \pm 0.63</math></b>						
<b><math>\langle \% \text{CO}_2 \rangle = (100.01 \pm 0.01)</math></b>						

**Tabla 5.16.** Resultados de los experimentos de combustión de 2ABE a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (CO <sub>2</sub> , total)/g	1.70884	1.78575	1.71316	1.74633	1.69812	1.75008	1.77828
$m$ (2ABE)/g	0.62770	0.65355	0.64635	0.65802	0.63838	0.65926	0.64955
$m$ (algodón)/g	0.00218	0.00288	0.00253	0.00295	0.00250	0.00325	0.00327
$m$ (Melinex)/g	0.08744	0.09347	0.06971	0.07152	0.07135	0.07164	0.09411
$m$ (carbono)/g	0.00000	0.00000	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
$\Delta T_c$ /K	1.28632	1.34407	1.29532	1.32079	1.28377	1.32234	1.33909
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	14.67	14.75	14.69	14.72	14.66	14.73	14.74
$\Delta m$ (H <sub>2</sub> O)/g	-1.4	0.1	-0.7	-4.8	-0.7	0.1	-0.5
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{J}$	20009.37	20916.24	20153.19	20526.84	19973.45	20578.06	20835.37
$\Delta U$ (carbono)/J	0.00	0.00	3.30	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta U$ (Melinex)/J	-2002.57	-2140.55	-1596.39	-1637.97	-1634.08	-1640.71	-2155.40
$\Delta U$ (algodón)/J	-35.40	-46.77	-41.09	-47.91	-40.60	-52.78	-53.10
$\Delta U$ (HNO <sub>3</sub> )/J	32.79	33.98	32.20	33.39	33.98	32.79	33.98
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{J}$	0.58	0.59	0.57	0.60	0.60	0.57	0.59
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	13.16	13.84	13.18	13.45	13.04	13.49	13.77
$-\Delta_c u^\circ$ (2ABE)/J·g <sup>-1</sup>	28556.61	28583.27	28580.40	28560.90	28589.83	28573.87	28602.26
%CO <sub>2</sub>	99.964	99.914	99.935	99.943	99.910	99.932	99.933
<b><math>\langle -\Delta_c u^\circ/\text{J}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 28578.16 \pm 6.52</math></b>							
<b><math>\langle \% \text{CO}_2 \rangle = (99.93 \pm 0.01)</math></b>							

**Tabla 5.17.** Resultados de los experimentos de combustión de 3ABE a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (CO <sub>2</sub> , total)/g	1.70757	1.74713	1.74203	1.73499	1.68313	1.68220
$m$ (3ABE)/g	0.64160	0.65877	0.65711	0.65569	0.63457	0.63078
$m$ (algodón)/g	0.00262	0.00266	0.00266	0.00314	0.00257	0.00314
$m$ (Melinex)/g	0.07202	0.07128	0.07080	0.06903	0.06890	0.07190
$m$ (carbono)/g	0.00000	0.00000	0.00000	0.00010	0.00010	0.00000
$\Delta T_c$ /K	1.29131	1.32159	1.31778	1.31285	1.27180	1.27095
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	14.68	14.72	14.71	14.71	14.66	14.63
$\Delta m$ (H <sub>2</sub> O)/g	-3.4	-2.3	-1.9	-3.2	0.4	-0.7
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{J}$	20076.20	20553.09	20496.04	20412.23	19793.06	19773.95
$\Delta U$ (carbono)/J	0	0.00	0.00	3.30	3.30	0.00
$\Delta U$ (Melinex)/J	-1649.39	-1632.49	-1621.52	-1580.86	-1577.89	-1646.65
$\Delta U$ (algodón)/J	-42.55	-43.20	-43.20	-50.99	-41.74	-50.99
$\Delta U$ (HNO <sub>3</sub> )/J	32.20	33.98	33.98	32.79	32.20	34.58
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{J}$	0.53	0.54	0.54	0.56	0.60	0.59
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	13.12	13.45	13.41	13.35	12.91	12.89
$-\Delta_c u^\circ$ (3ABE)/J·g <sup>-1</sup>	28582.41	28582.54	28584.95	28575.75	28572.00	28580.89
%CO <sub>2</sub>	99.974	99.975	99.954	99.975	99.965	99.995
<b><math>\langle -\Delta_c u^\circ/\text{J}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 28579.76 \pm 1.99</math></b>						
<b><math>\langle \% \text{CO}_2 \rangle = (99.97 \pm 0.01)</math></b>						

**Tabla 5.18.** Resultados de los experimentos de combustión de 4ABE a  $p^\circ = 0.1$  MPa y  $T = 298.15$  K.

$m$ (CO <sub>2</sub> , total)/g	2.17823	2.05831	1.92181	1.86153	1.88568	1.87785	1.87225
$m$ (4ABE)/g	0.90650	0.85665	0.79964	0.77461	0.78424	0.78117	0.77905
$m$ (algodón)/g	0.00289	0.00286	0.00299	0.00260	0.00325	0.00297	0.00264
$m$ (carbono)/g	0.00000	0.00010	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
$\Delta T_c$ /K	1.66338	1.57123	1.46718	1.42162	1.43886	1.43408	1.42952
$\varepsilon_f(\text{cont})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	15.20	15.07	14.92	14.85	14.89	14.87	14.87
$\Delta m$ (H <sub>2</sub> O)/g	-1.5	-0.3	-1.3	-1.6	0.7	-2.7	-0.9
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{J}$	25874.92	24449.15	22823.71	22113.10	22395.16	22300.34	22240.20
$\Delta U$ (carbono)/J	0.00	3.30	3.30	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta U$ (algodón)/J	-46.93	-46.45	-48.56	-42.22	-52.78	-48.23	-42.87
$\Delta U$ (HNO <sub>3</sub> )/J	42.93	41.44	40.54	39.35	38.75	39.35	38.75
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{J}$	0.60	0.58	0.62	0.53	0.49	0.56	0.58
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	17.10	16.03	14.81	14.29	14.51	14.43	14.39
$-\Delta_c u^\circ$ (4ABE)/J·g <sup>-1</sup>	28425.24	28422.17	28415.84	28423.01	28420.59	28416.11	28423.69
%CO <sub>2</sub>	99.972	99.990	100.014	99.990	99.989	99.998	99.990
<b><math>\langle -\Delta_c u^\circ/\text{J}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 28420.95 \pm 1.50</math></b>							
<b><math>\langle \% \text{CO}_2 \rangle = (99.99 \pm 0.01)</math></b>							

En la tabla 5.19 se presentan los valores obtenidos de 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 a  $T = 298.15$  K para cada uno de los compuestos de estudio. De acuerdo con la práctica termoquímica normal, las incertidumbres asociadas con estos resultados corresponden a la incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 0.95, en ella se incluyen la incertidumbre de la energía de combustión específica para cada compuesto, la incertidumbre de la calibración y la incertidumbre de los materiales auxiliares [117, 118]. El cálculo de  $\Delta_f H^\circ$ , se lleva a cabo como fue descrito en la sección 3.7.2, a partir de la ecuación (3.21) considerando las entalpías de formación molar estándar a  $T = 298.15$  K del  $H_2O$  (l) y  $CO_2$  (g) [84].

**Tabla 5.19.** Energía y entalpía molar estándar de combustión y entalpía molar estándar de formación de los compuestos en estudio a  $T = 298.15$  K y  $p^\circ = 0.1$  MPa.

Compuesto	$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr, l})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr, l})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{cr, l})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2HBE	$4394.3 \pm 1.3$	$4396.8 \pm 1.3$	$574.0 \pm 2.7$
3HBE	$4377.0 \pm 1.2$	$4379.5 \pm 1.2$	$591.3 \pm 2.7$
4HBE	$4369.8 \pm 1.3$	$4372.3 \pm 1.3$	$598.5 \pm 2.7$
2HBM	$3749.2 \pm 1.1$	$3750.4 \pm 1.1$	$541.0 \pm 2.4$
3HBM	$3737.0 \pm 1.0$	$3738.3 \pm 1.0$	$553.2 \pm 2.3$
4HBM	$3727.4 \pm 1.1$	$3728.7 \pm 1.1$	$562.8 \pm 2.4$
2MBM	$4485.0 \pm 1.6$	$4487.5 \pm 1.6$	$483.2 \pm 2.8$
4MBM	$4440.6 \pm 1.2$	$4443.1 \pm 1.2$	$527.7 \pm 2.7$
2NBM	$3810.4 \pm 1.7$	$3808.5 \pm 1.7$	$340.0 \pm 2.0$
3NBM	$3760.1 \pm 1.3$	$3758.2 \pm 1.3$	$390.3 \pm 1.7$
4NBM	$3764.1 \pm 0.9$	$3762.2 \pm 0.9$	$386.3 \pm 1.4$
2ABE	$4720.8 \pm 2.6$	$4723.9 \pm 2.6$	$389.8 \pm 2.9$
3ABE	$4721.1 \pm 1.7$	$4724.2 \pm 1.7$	$389.5 \pm 2.1$
4ABE	$4694.8 \pm 1.2$	$4697.9 \pm 1.2$	$415.8 \pm 1.7$

### 5.3. Determinación de las entalpías de cambio de fase

#### 5.3.1. Análisis termogravimétrico

La entalpía de vaporización para los compuestos HBEs, HBMs y MBMs se determinó por termogravimetría. Las tablas 5.20 a 5.27 presentan los resultados obtenidos a partir del análisis termogravimétrico para cada compuesto. En ellas se muestra la temperatura  $T$ , la masa  $m$ , la velocidad de pérdida de masa  $dm/dt$ , y los términos  $\ln(dm/dt \cdot T)$  y  $1/T$  para cada serie de experimentos. A partir de la pendiente del gráfico de  $\ln(dm/dt \cdot T)$  en función de  $1/T$  se calculó la entalpía de vaporización, la cual corresponde a la temperatura media del intervalo analizado. En la figura 5.1 se muestran los gráficos de cada serie experimental para cada uno de los compuestos estudiados.

La incertidumbre asociada con cada entalpía de vaporización corresponde a la desviación estándar del ajuste lineal de los datos. A partir de este ajuste, se determinó el coeficiente de correlación  $r^2$ , la incertidumbre asociada con la intersección  $\sigma_a$ , y con la pendiente  $\sigma_b$ , de este último valor se obtuvo la incertidumbre de la entalpía de vaporización. El valor promedio de la entalpía es el promedio ponderado  $\mu$ , el cual fue calculado como  $\mu = \sum(x_i / \sigma_i^2) / \sum(1/\sigma_i^2)$  y su desviación estándar corresponde a  $\sigma^2 = N / \sum(1/\sigma_i^2)$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  datos de entalpía de vaporización y su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$  [119].

El cálculo de las entalpías de vaporización y sublimación molares estándar a la temperatura de referencia  $T = 298.15$  K, se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.3.3, utilizando las ecuaciones (4.15) a (4.19) propuestas por Chickos y colaboradores [93].

**Tabla 5.20.** Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 2HBE.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
300.0	8.3279	0.4835	3.333	-15.746
302.0	8.3217	0.5871	3.311	-15.545
304.0	8.3140	0.6754	3.289	-15.399
306.0	8.3049	0.8121	3.268	-15.208
308.0	8.2941	0.9687	3.247	-15.025
310.0	8.2813	1.1007	3.226	-14.891
312.0	8.2662	1.2986	3.205	-14.719
314.0	8.2489	1.5196	3.185	-14.555
316.0	8.2287	1.7573	3.165	-14.404
318.0	8.2054	2.0067	3.145	-14.265
320.0	8.1789	2.3118	3.125	-14.117
Serie 1: $\ln(dm/dt T)=10.3-7800.1/T$ ; $r^2=0.9993$ ; $\sigma_a=0.2$ ; $\sigma_b=68.4$ ; $\Delta_1^{\circ}H_m(310.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 64.9 \pm 0.6$				
Serie 2				
300.0	7.8188	0.4859	3.333	-15.741
302.0	7.8124	0.5830	3.311	-15.552
304.0	7.8046	0.6888	3.289	-15.379
306.0	7.7955	0.8280	3.268	-15.188
308.0	7.7845	0.9572	3.247	-15.037
310.0	7.7715	1.1295	3.226	-14.865
312.0	7.7563	1.3170	3.205	-14.705
314.0	7.7386	1.5190	3.185	-14.556
316.0	7.7178	1.7859	3.165	-14.388
318.0	7.6940	2.0724	3.145	-14.233
320.0	7.6671	2.3478	3.125	-14.101
Serie 2: $\ln(dm/dt T)=10.5-7881.0/T$ ; $r^2=0.9995$ ; $\sigma_a=0.2$ ; $\sigma_b=56.7$ ; $\Delta_1^{\circ}H_m(310.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 65.5 \pm 0.5$				
Serie 3				
300.0	7.0164	0.4886	3.333	-15.736
302.0	7.0100	0.5833	3.311	-15.552
304.0	7.0023	0.6902	3.289	-15.377
306.0	6.9930	0.8218	3.268	-15.196
308.0	6.9820	0.9605	3.247	-15.033
310.0	6.9690	1.1172	3.226	-14.876
312.0	6.9538	1.3162	3.205	-14.705
314.0	6.9361	1.5388	3.185	-14.543
316.0	6.9155	1.7802	3.165	-14.391
318.0	6.8919	2.0463	3.145	-14.245
320.0	6.8647	2.3538	3.125	-14.099
Serie 3: $\ln(dm/dt T)=10.5-7860.6/T$ ; $r^2=0.9997$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=45.2$ ; $\Delta_1^{\circ}H_m(310.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 65.4 \pm 0.4$				
$\langle \Delta_1^{\circ}H_m(2HBE, 310.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 65.3 \pm 0.5$				



**Tabla 5.21.** Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 3HBE.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
350.0	12.6006	0.3155	2.857	-16.019
352.0	12.5967	0.3507	2.841	-15.908
354.0	12.5921	0.3870	2.825	-15.803
356.0	12.5868	0.4430	2.809	-15.662
358.0	12.5809	0.5109	2.793	-15.514
360.0	12.5740	0.6042	2.778	-15.341
362.0	12.5662	0.6883	2.762	-15.205
364.0	12.5571	0.7876	2.747	-15.065
366.0	12.5470	0.9154	2.732	-14.909
368.0	12.5353	1.0264	2.717	-14.789
370.0	12.5221	1.1711	2.703	-14.652
Serie 1: $\ln(dm/dt T)=10.1-9119.6/T$ ; $r^2=0.9973$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=157.6$ ; $\Delta_1^g H_m(360.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 75.8 \pm 1.3$				
Serie 2				
350.0	5.8264	0.2836	2.857	-16.125
352.0	5.8224	0.3299	2.841	-15.969
354.0	5.8180	0.3889	2.825	-15.798
356.0	5.8129	0.4483	2.809	-15.651
358.0	5.8070	0.5280	2.793	-15.481
360.0	5.8002	0.6107	2.778	-15.330
362.0	5.7924	0.7013	2.762	-15.186
364.0	5.7834	0.7917	2.747	-15.060
366.0	5.7732	0.9145	2.732	-14.910
368.0	5.7616	1.0231	2.717	-14.792
370.0	5.7484	1.1644	2.703	-14.658
Serie 2: $\ln(dm/dt T)=11.1-9534.3/T$ ; $r^2=0.9990$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=102.3$ ; $\Delta_1^g H_m(360.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 79.3 \pm 0.9$				
Serie 3				
350.0	7.4709	0.2883	2.857	-16.109
352.0	7.4671	0.3354	2.841	-15.952
354.0	7.4625	0.3884	2.825	-15.800
356.0	7.4574	0.4325	2.809	-15.687
358.0	7.4516	0.5278	2.793	-15.482
360.0	7.4447	0.5944	2.778	-15.357
362.0	7.4369	0.6970	2.762	-15.193
364.0	7.4280	0.7927	2.747	-15.058
366.0	7.4180	0.9043	2.732	-14.921
368.0	7.4063	1.0193	2.717	-14.796
370.0	7.3932	1.1628	2.703	-14.659
Serie 3: $\ln(dm/dt T)=10.9-9454.2/T$ ; $r^2=0.9990$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=101.2$ ; $\Delta_1^g H_m(360.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 78.6 \pm 0.8$				
$\langle \Delta_1^g H_m(3HBE, 360.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 78.4 \pm 0.9$				

**Tabla 5.22.** Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 4HBE.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
390.0	8.1322	2.6824	2.564	-13.770
392.0	8.0980	3.0214	2.551	-13.646
394.0	8.0585	3.3686	2.538	-13.532
396.0	8.0142	3.7634	2.525	-13.417
398.0	7.9650	4.1961	2.513	-13.303
400.0	7.9114	4.6474	2.500	-13.195
402.0	7.8519	5.1623	2.488	-13.085
404.0	7.7864	5.6939	2.475	-12.982
406.0	7.7142	6.3194	2.463	-12.873
408.0	7.6341	6.9653	2.451	-12.771
410.0	7.5463	7.6703	2.439	-12.670
Serie 1: $\ln(dm/dt T)=8.7-8773.5/T$ ; $r^2=0.9998$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=37.0$ ; $\Delta_1^g H_m(400.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 72.9 \pm 0.3$				
Serie 2				
390.0	7.6193	2.6722	2.564	-13.774
392.0	7.5854	3.0165	2.551	-13.648
394.0	7.5460	3.3414	2.538	-13.541
396.0	7.5020	3.7196	2.525	-13.428
398.0	7.4533	4.1679	2.513	-13.309
400.0	7.3996	4.6159	2.500	-13.202
402.0	7.3408	5.1319	2.488	-13.091
404.0	7.2760	5.6366	2.475	-12.993
406.0	7.2046	6.2422	2.463	-12.886
408.0	7.1258	6.8930	2.451	-12.781
410.0	7.0388	7.5783	2.439	-12.682
Serie 2: $\ln(dm/dt T)=8.6-8711.5/T$ ; $r^2=0.9998$ ; $\sigma_a=0.1$ ; $\sigma_b=41.0$ ; $\Delta_1^g H_m(400.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 72.4 \pm 0.3$				
Serie 3				
390.0	9.2486	2.5061	2.564	-13.838
392.0	9.2178	2.9023	2.551	-13.687
394.0	9.1806	3.2698	2.538	-13.562
396.0	9.1381	3.6461	2.525	-13.448
398.0	9.0898	3.9617	2.513	-13.360
400.0	9.0369	4.5358	2.500	-13.220
402.0	8.9796	4.9469	2.488	-13.128
404.0	8.9164	5.5580	2.475	-13.007
406.0	8.8468	6.1054	2.463	-12.908
408.0	8.7700	6.7079	2.451	-12.809
410.0	8.6846	7.3267	2.439	-12.716
Serie 3: $\ln(dm/dt T)=8.9-875.2/T$ ; $r^2=0.9983$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=123.4$ ; $\Delta_1^g H_m(400.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 73.8 \pm 1.0$				
$\langle \Delta_1^g H_m(4HBE, 400.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 72.7 \pm 0.4$				

**Tabla 5.23.** Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 2HBM.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
296.0	10.1852	0.5686	3.378	-15.598
298.0	10.1776	0.6963	3.356	-15.388
300.0	10.1685	0.8350	3.333	-15.200
302.0	10.1575	0.9644	3.311	-15.049
304.0	10.1444	1.1358	3.289	-14.879
306.0	10.1289	1.3390	3.268	-14.708
308.0	10.1106	1.5584	3.247	-14.550
310.0	10.0895	1.8283	3.226	-14.383
312.0	10.0651	2.1202	3.205	-14.229
314.0	10.0368	2.4441	3.185	-14.080
316.0	10.0045	2.8261	3.165	-13.929
Serie 1: $\ln(dm/dt T)=10.5-7721.5/T$ ; $r^2=0.9995$ ; $\sigma_a=0.2$ ; $\sigma_b=59.9$ ; $\Delta_1^g H_m(306.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 64.2 \pm 0.5$				
Serie 2				
296.0	9.7940	0.5654	3.378	-15.603
298.0	9.7865	0.7118	3.356	-15.366
300.0	9.7772	0.8423	3.333	-15.191
302.0	9.7661	0.9929	3.311	-15.020
304.0	9.7529	1.1690	3.289	-14.850
306.0	9.7372	1.3705	3.268	-14.685
308.0	9.7185	1.6055	3.247	-14.520
310.0	9.6970	1.8568	3.226	-14.368
312.0	9.6721	2.1612	3.205	-14.210
314.0	9.6430	2.4920	3.185	-14.061
316.0	9.6098	2.8809	3.165	-13.909
Serie 2: $\ln(dm/dt T)=10.7-7773.8/T$ ; $r^2=0.9988$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=90.9$ ; $\Delta_1^g H_m(306.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 64.6 \pm 0.8$				
Serie 3				
296.0	9.7790	0.5519	3.378	-15.627
298.0	9.7715	0.6903	3.356	-15.397
300.0	9.7626	0.8367	3.333	-15.198
302.0	9.7518	0.9852	3.311	-15.028
304.0	9.7387	1.1717	3.289	-14.848
306.0	9.7231	1.3635	3.268	-14.690
308.0	9.7048	1.5740	3.247	-14.540
310.0	9.6833	1.8378	3.226	-14.378
312.0	9.6584	2.1319	3.205	-14.223
314.0	9.6298	2.4768	3.185	-14.067
316.0	9.5966	2.8436	3.165	-13.922
Serie 3: $\ln(dm/dt T)=10.8-7820.1/T$ ; $r^2=0.9981$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=112.9$ ; $\Delta_1^g H_m(306.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 65.0 \pm 0.9$				
$\langle \Delta_1^g H_m(2HBM, 306.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 64.4 \pm 0.7$				

**Tabla 5.24.** Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 3HBM.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
348.0	11.2503	0.3368	2.874	-15.959
350.0	11.2459	0.3788	2.857	-15.836
352.0	11.2407	0.4268	2.841	-15.711
354.0	11.2348	0.5121	2.825	-15.523
356.0	11.2280	0.5886	2.809	-15.378
358.0	11.2204	0.6666	2.793	-15.248
360.0	11.2116	0.7790	2.778	-15.087
362.0	11.2015	0.8887	2.762	-14.950
364.0	11.1899	1.0338	2.747	-14.793
366.0	11.1768	1.1656	2.732	-14.667
368.0	11.1616	1.3503	2.717	-14.515
Serie 1: $\ln(dm/dt T)=10.9-9367.0/T$ ; $r^2=0.9991$ ; $\sigma_a=0.3$ ; $\sigma_b=94.2$ ; $\Delta_1^g H_m(358.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 77.9 \pm 0.8$				
Serie 2				
348.0	10.7250	0.3306	2.874	-15.978
350.0	10.7203	0.3888	2.857	-15.810
352.0	10.7150	0.4390	2.841	-15.683
354.0	10.7090	0.5240	2.825	-15.500
356.0	10.7022	0.5861	2.809	-15.383
358.0	10.6943	0.6858	2.793	-15.220
360.0	10.6853	0.7867	2.778	-15.077
362.0	10.6753	0.9146	2.762	-14.921
364.0	10.6636	1.0307	2.747	-14.796
366.0	10.6505	1.1904	2.732	-14.646
368.0	10.6351	1.3600	2.717	-14.508
Serie 2: $\ln(dm/dt T)=11.0-9392.1/T$ ; $r^2=0.9996$ ; $\sigma_a=0.2$ ; $\sigma_b=64.7$ ; $\Delta_1^g H_m(358.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 78.1 \pm 0.5$				
Serie 3				
348.0	10.0081	0.3375	2.874	-15.957
350.0	10.0036	0.3643	2.857	-15.875
352.0	9.9987	0.4289	2.841	-15.706
354.0	9.9927	0.5099	2.825	-15.528
356.0	9.9858	0.5896	2.809	-15.377
358.0	9.9781	0.6832	2.793	-15.224
360.0	9.9693	0.7814	2.778	-15.084
362.0	9.9592	0.9176	2.762	-14.918
364.0	9.9474	1.0335	2.747	-14.793
366.0	9.9340	1.1640	2.732	-14.669
368.0	9.9192	1.3377	2.717	-14.524
Serie 3: $\ln(dm/dt T)=11.2-9457.6/T$ ; $r^2=0.9983$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=137.4$ ; $\Delta_1^g H_m(358.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 78.6 \pm 1.1$				
$\langle \Delta_1^g H_m(3HBM, 358.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 78.1 \pm 0.7$				

**Tabla 5.25.** Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 4HBM.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
408.0	18.1556	4.7774	2.451	-13.148
410.0	18.0957	5.6643	2.439	-12.973
412.0	18.0234	6.2979	2.427	-12.862
414.0	17.9386	6.9396	2.415	-12.760
416.0	17.8458	7.7370	2.404	-12.647
418.0	17.7438	8.5254	2.392	-12.545
420.0	17.6341	9.3416	2.381	-12.449
422.0	17.5144	10.3695	2.370	-12.339
424.0	17.3829	11.2956	2.358	-12.249
426.0	17.2408	12.4890	2.347	-12.144
428.0	17.0842	13.6241	2.336	-12.052
Serie 1: $\ln(dm/dt T)=9.6-9271.8/T$ ; $r^2=0.9970$ ; $\sigma_a=0.4$ ; $\sigma_b=168.8$ ; $\Delta_1^{\ominus}H_m(418.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 77.1 \pm 1.4$				
Serie 2				
408.0	22.4409	4.1333	2.451	-13.293
410.0	22.3956	4.7840	2.439	-13.142
412.0	22.3375	5.6069	2.427	-12.978
414.0	22.2662	6.3059	2.415	-12.856
416.0	22.1826	6.9857	2.404	-12.749
418.0	22.0891	7.6506	2.392	-12.653
420.0	21.9880	8.4338	2.381	-12.551
422.0	21.8788	9.2625	2.370	-12.452
424.0	21.7603	10.1593	2.358	-12.355
426.0	21.6313	11.1644	2.347	-12.256
428.0	21.4908	12.2133	2.336	-12.162
Serie 2: $\ln(dm/dt T)=10.3-9594.2/T$ ; $r^2=0.9935$ ; $\sigma_a=0.6$ ; $\sigma_b=258.9$ ; $\Delta_1^{\ominus}H_m(418.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 79.8 \pm 2.2$				
Serie 3				
408.0	17.9690	4.0884	2.451	-13.304
410.0	17.9212	4.7683	2.439	-13.145
412.0	17.8616	5.4773	2.427	-13.002
414.0	17.7906	6.1030	2.415	-12.889
416.0	17.7101	6.7425	2.404	-12.784
418.0	17.6209	7.4363	2.392	-12.681
420.0	17.5242	8.2064	2.381	-12.578
422.0	17.4189	9.0257	2.370	-12.478
424.0	17.3042	9.9305	2.358	-12.378
426.0	17.1789	10.8831	2.347	-12.282
428.0	17.0421	11.9179	2.336	-12.186
Serie 3: $\ln(dm/dt T)=10.0-9486.4/T$ ; $r^2=0.9960$ ; $\sigma_a=0.5$ ; $\sigma_b=202.9$ ; $\Delta_1^{\ominus}H_m(418.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 78.9 \pm 1.7$				
<b><math>\langle \Delta_1^{\ominus}H_m(4HBM, 418.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 78.2 \pm 1.7</math></b>				

**Tabla 5.26.** Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 2MBM.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
340.0	39.5227	0.9372	2.941	-14.959
342.0	39.5108	1.0310	2.924	-14.858
344.0	39.4976	1.1427	2.907	-14.749
346.0	39.4831	1.2674	2.890	-14.640
348.0	39.4667	1.4342	2.874	-14.510
350.0	39.4484	1.6138	2.857	-14.387
352.0	39.4279	1.8053	2.841	-14.269
354.0	39.4048	2.0431	2.825	-14.140
356.0	39.3787	2.2982	2.809	-14.016
358.0	39.3492	2.5893	2.793	-13.891
360.0	39.3160	2.9344	2.778	-13.761
Serie 1: $\ln(dm/dt \cdot T) = 6.8 - 7396.3/T$ ; $r^2 = 0.9979$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 112.7$ ; $\Delta_1^g H_m(350.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 61.5 \pm 0.9$				
Serie 2				
340.0	34.8227	0.9333	2.9412	-14.9634
342.0	34.8108	1.0359	2.9240	-14.8532
344.0	34.7977	1.1355	2.9070	-14.7556
346.0	34.7831	1.2663	2.8902	-14.6408
348.0	34.7669	1.4246	2.8736	-14.5172
350.0	34.7487	1.6015	2.8571	-14.3944
352.0	34.7282	1.7986	2.8409	-14.2726
354.0	34.7051	2.0393	2.8249	-14.1414
356.0	34.6790	2.3078	2.8090	-14.0121
358.0	34.6495	2.6179	2.7933	-13.8804
360.0	34.6160	2.9452	2.7778	-13.7570
Serie 2: $\ln(dm/dt \cdot T) = 6.9 - 7449.4/T$ ; $r^2 = 0.9972$ ; $\sigma_a = 0.4$ ; $\sigma_b = 130.8$ ; $\Delta_1^g H_m(350.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 61.9 \pm 1.1$				
Serie 3				
340.0	39.7448	0.9329	2.9412	-14.9638
342.0	39.7329	1.0427	2.9240	-14.8467
344.0	39.7197	1.1389	2.9070	-14.7525
346.0	39.7050	1.2738	2.8902	-14.6348
348.0	39.6888	1.4401	2.8736	-14.5064
350.0	39.6705	1.5987	2.8571	-14.3962
352.0	39.6499	1.8024	2.8409	-14.2705
354.0	39.6268	2.0336	2.8249	-14.1441
356.0	39.6006	2.2995	2.8090	-14.0156
358.0	39.5711	2.5902	2.7933	-13.8910
360.0	39.5380	2.9471	2.7778	-13.7563
Serie 3: $\ln(dm/dt \cdot T) = 6.7 - 7389.0/T$ ; $r^2 = 0.9976$ ; $\sigma_a = 0.3$ ; $\sigma_b = 120.9$ ; $\Delta_1^g H_m(350.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 61.4 \pm 1.0$				
$\langle \Delta_1^g H_m(2\text{MBM}, 350.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 61.6 \pm 1.1$				

**Tabla 5.27.** Datos termogravimétricos y entalpía de vaporización de 4MBM.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
360.0	20.2157	3.0254	2.778	-13.730
362.0	20.1772	3.4250	2.762	-13.601
364.0	20.1336	3.8405	2.747	-13.481
366.0	20.0846	4.3248	2.732	-13.356
368.0	20.0295	4.8485	2.717	-13.237
370.0	19.9678	5.4179	2.703	-13.120
372.0	19.8990	6.0643	2.688	-13.002
374.0	19.8223	6.7259	2.674	-12.893
376.0	19.7369	7.4779	2.660	-12.782
378.0	19.6424	8.2772	2.646	-12.675
380.0	19.5379	9.1370	2.632	-12.571
Serie 1: $\ln(dm/dt \cdot T) = 8.3 - 7935.8/T$ ; $r^2 = 0.9998$ ; $\sigma_a = 0.1$ ; $\sigma_b = 40.0$ ; $\Delta_1^g H_m(370.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 66.0 \pm 0.3$				
Serie 2				
360.0	16.9636	2.9001	2.778	-13.772
362.0	16.9264	3.2841	2.762	-13.643
364.0	16.8846	3.7073	2.747	-13.516
366.0	16.8372	4.1675	2.732	-13.393
368.0	16.7842	4.6766	2.717	-13.273
370.0	16.7247	5.2419	2.703	-13.153
372.0	16.6583	5.8403	2.688	-13.040
374.0	16.5840	6.5130	2.674	-12.925
376.0	16.5015	7.2314	2.660	-12.815
378.0	16.4101	8.0061	2.646	-12.708
380.0	16.3091	8.8192	2.632	-12.606
Serie 2: $\ln(dm/dt \cdot T) = 8.4 - 7987.8/T$ ; $r^2 = 0.9997$ ; $\sigma_a = 0.1$ ; $\sigma_b = 49.2$ ; $\Delta_1^g H_m(370.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 66.4 \pm 0.4$				
Serie 3				
360.0	18.3360	2.8321	2.778	-13.796
362.0	18.2998	3.2094	2.762	-13.666
364.0	18.2590	3.6118	2.747	-13.542
366.0	18.2129	4.0633	2.732	-13.419
368.0	18.1612	4.5540	2.717	-13.299
370.0	18.1035	5.1184	2.703	-13.177
372.0	18.0385	5.7128	2.688	-13.062
374.0	17.9663	6.3632	2.674	-12.948
376.0	17.8858	7.0640	2.660	-12.839
378.0	17.7968	7.8211	2.646	-12.732
380.0	17.6976	8.6499	2.632	-12.626
Serie 3: $\ln(dm/dt \cdot T) = 8.5 - 8010.5/T$ ; $r^2 = 0.9997$ ; $\sigma_a = 0.1$ ; $\sigma_b = 42.8$ ; $\Delta_1^g H_m(370.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 66.6 \pm 0.4$				
<b><math>\langle \Delta_1^g H_m(4MBM, 370.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 66.3 \pm 0.4</math></b>				

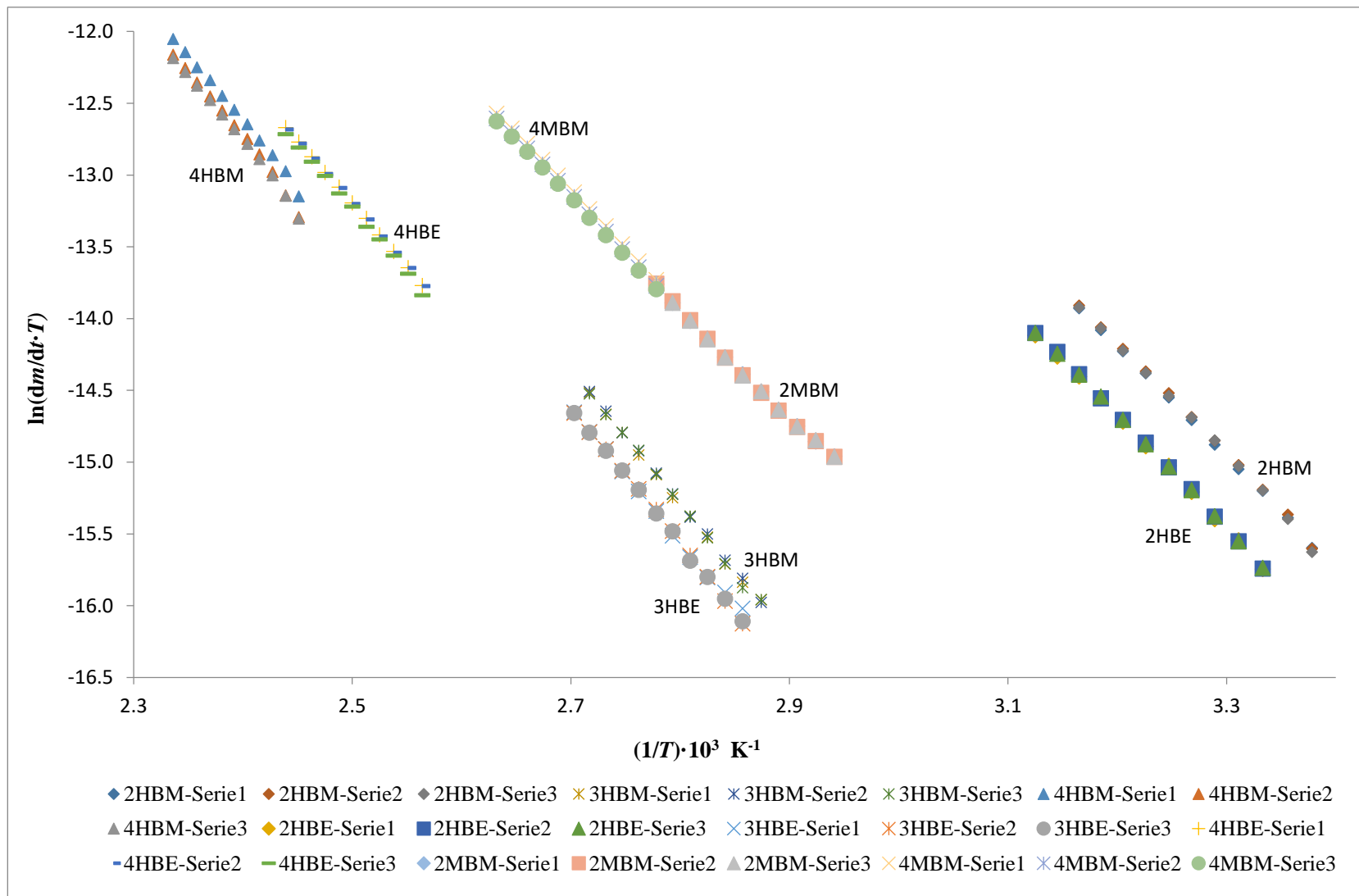


Figura 5.1. Gráficos de  $\ln(dm/dt \cdot T)$  en función de  $1/T$  para las series de los compuestos HBEs, HBMs y MBMs.

En la tabla 5.28 se presenta un resumen de los valores obtenidos por termogravimetría de las entalpías de cambio de fase a la temperatura media y a  $T = 298.15$  K. La incertidumbre asociada con las entalpías de transición a la temperatura de referencia corresponde a la incertidumbre expandida para un factor de cobertura  $k = 1.96$  y un nivel de confianza de 0.95 para una distribución normal [118, 119].

Como se puede ver en la tabla 5.28, las entalpías de vaporización y de sublimación son semejantes entre compuestos sustituidos en la misma posición del anillo aromático; esto debido a la similitud estructural de estas moléculas, los HBEs y HBMs sólo difieren en un grupo metileno en la cadena del grupo éster. El 4MBM presenta la entalpía de sublimación menor debido a que no existen enlaces de hidrógeno intermoleculares en este compuesto en comparación con sus análogos 4HBE y 4HBM. En el caso de los compuestos líquidos, estadísticamente presentan la misma entalpía de vaporización, por lo que se puede decir que la intensidad de sus interacciones intermoleculares es similar en ellos.

**Tabla 5.28.** Entalpías de vaporización a la temperatura experimental y entalpías de cambio de fase a  $T = 298.15$  K obtenidas por TGA.

Compuesto	$\frac{\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(T_{\text{med}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{T_{\text{med}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2HBE (l)	$65.3 \pm 0.5$	310.0	$66.1 \pm 1.0$
3HBE (cr)	$78.4 \pm 0.9$	360.0	$106.6 \pm 1.8$
4HBE (cr)	$72.7 \pm 0.4$	400.0	$103.8 \pm 0.8$
2HBM (l)	$64.4 \pm 0.7$	306.0	$64.9 \pm 1.4$
3HBM (cr)	$78.1 \pm 0.7$	358.0	$100.6 \pm 1.4$
4HBM (cr)	$78.2 \pm 1.7$	418.0	$108.5 \pm 3.5$
2MBM (l)	$61.6 \pm 1.1$	350.0	$64.9 \pm 2.2$
4MBM (cr)	$66.3 \pm 0.4$	370.0	$90.0 \pm 0.8$

### 5.3.2. Efusión de Knudsen

Mediante el método de efusión de Knudsen se determinó la presión de vapor de los compuestos cristalinos 3NBM, 4NBM y 4ABE, obteniendo presiones de vapor entre 0.0695 y 1.1110 Pa. Las tablas 5.29 a 5.31 muestran los resultados obtenidos en los experimentos de efusión para cada compuesto, respectivamente.

Las representaciones gráficas de  $\ln p$  en función de  $1/T$ , de cada conjunto de valores obtenidos con las celdas de efusión de orificios pequeños (a), medianos (b), grandes (c) y considerando todos los orificios (d), se muestran en las figuras 5.2 a 5.4 para cada compuesto, respectivamente.

**Tabla 5.29.** Resultados experimentales de efusión de Knudsen para 3NBM<sup>a</sup>.

$T/K$	$t/s$	Orificios	$m/mg$			$p/Pa$		
			$m_S$	$m_M$	$m_L$	$p_S$	$p_M$	$p_L$
321.11	10124	S1-M4-L7	22.65	28.67	35.18	1.0851	1.1110	1.0853
319.21	10124	S2-M5-L8	18.24	22.55	28.75	0.8712	0.8712	0.8843
317.20	10124	S9-M6-L9	14.45	17.53	22.95	0.6880	0.6751	0.7037
315.12	14419	S1-M4-L7	15.72	20.02	24.22	0.5238	0.5396	0.5197
313.23	14419	S2-M5-L8	12.86	15.59	19.89	0.4272	0.4189	0.4255
311.20	14419	S9-M6-L9	10.00	12.38	15.83	0.3311	0.3316	0.3376
309.14	23443	S1-M4-L7	12.38	15.41	19.02	0.2513	0.2530	0.2486
307.24	23443	S2-M5-L8	9.83	11.76	15.42	0.1989	0.1925	0.2010
305.20	23443	S9-M6-L9	7.62	9.40	12.00	0.1537	0.1534	0.1559
303.14	49565	S1-M4-L7	12.33	15.44	18.98	0.1172	0.1187	0.1162
301.25	49565	S2-M5-L8	9.54	11.87	15.12	0.0904	0.0910	0.0923
299.23	49565	S9-M6-L9	7.36	9.18	11.52	0.0695	0.0701	0.0701

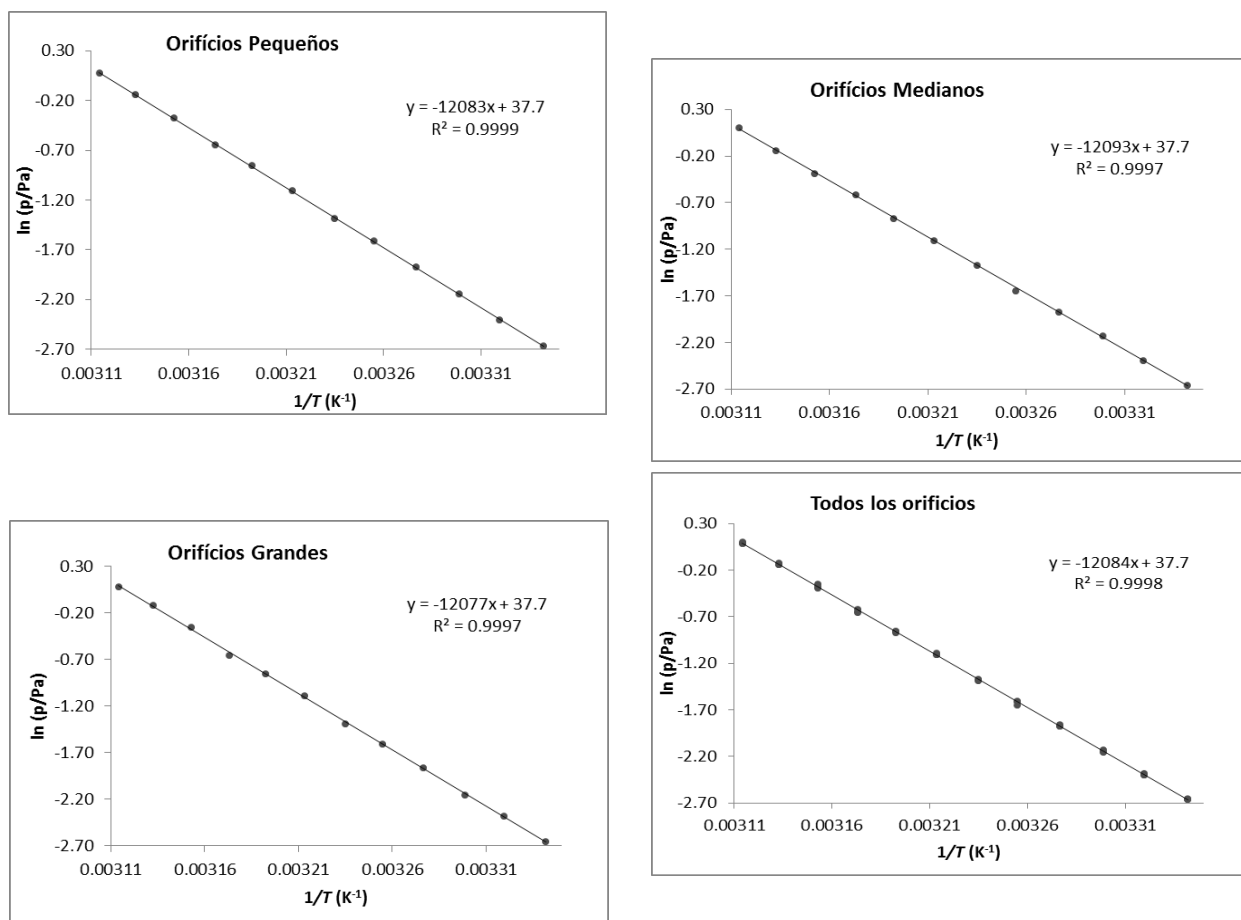
<sup>a</sup> Los subíndices S, M, L de las variables  $m$  (masa efundida) y  $p$  (presión de vapor) corresponden a los resultados obtenidos a través de los orificios de efusión pequeños, (S1, S2 y S3), medianos (M4, M5 y M6) y grandes (L7, L8 y L9), respectivamente.

**Tabla 5.30.** Resultados experimentales de efusión de Knudsen para 4NBM<sup>a</sup>.

<i>T/K</i>	<i>t/s</i>	Orificios	<i>m/mg</i>			<i>p/Pa</i>		
			<i>m<sub>S</sub></i>	<i>m<sub>M</sub></i>	<i>m<sub>L</sub></i>	<i>p<sub>S</sub></i>	<i>p<sub>M</sub></i>	<i>p<sub>L</sub></i>
322.12	10178	S1-M4-L7	22.07	27.21	33.60	1.0533	1.0504	1.0327
320.22	10178	S2-M5-L8	17.64	21.70	27.17	0.8394	0.8353	0.8326
318.23	10178	S9-M6-L9	14.13	17.25	21.60	0.6703	0.6619	0.6599
316.13	14582	S1-M4-L7	15.88	19.61	24.45	0.5241	0.5235	0.5196
314.25	14582	S2-M5-L8	12.77	15.64	19.58	0.4202	0.4163	0.4149
312.23	14582	S9-M6-L9	10.09	12.34	15.57	0.3309	0.3274	0.3288
310.13	22731	S1-M4-L7	12.23	15.00	18.72	0.2564	0.2544	0.2528
308.27	22731	S2-M5-L8	9.75	11.98	14.89	0.2038	0.2026	0.2005
306.22	22731	S9-M6-L9	7.54	9.36	11.77	0.1571	0.1578	0.1579
304.14	50504	S1-M4-L7	13.28	16.34	20.41	0.1241	0.1235	0.1228
302.28	50504	S2-M5-L8	10.37	12.97	16.03	0.0966	0.0977	0.0962
300.23	50504	S9-M6-L9	8.20	9.72	12.55	0.0761	0.0730	0.0750

<sup>a</sup> Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 5.29.**Tabla 5.31.** Resultados experimentales de efusión de Knudsen para 4ABE<sup>a</sup>.

<i>T/K</i>	<i>t/s</i>	Orificios	<i>m/mg</i>			<i>p/Pa</i>		
			<i>m<sub>S</sub></i>	<i>m<sub>M</sub></i>	<i>m<sub>L</sub></i>	<i>p<sub>S</sub></i>	<i>p<sub>M</sub></i>	<i>p<sub>L</sub></i>
339.13	10231	S1-M4-L7	21.40	26.74	33.19	1.0917	1.1034	1.0904
337.24	10231	S2-M5-L8	17.33	21.86	27.43	0.8816	0.8995	0.8986
335.36	10231	S9-M6-L9	14.25	17.52	22.04	0.7229	0.7189	0.7200
333.13	14477	S1-M4-L7	15.49	19.19	23.80	0.5535	0.5547	0.5477
331.25	14477	S2-M5-L8	12.44	15.31	19.09	0.4433	0.4413	0.4380
329.25	14477	S9-M6-L9	10.00	12.30	15.32	0.3552	0.3534	0.3505
327.14	22561	S1-M4-L7	12.06	14.94	18.69	0.2740	0.2746	0.2735
325.26	22561	S2-M5-L8	9.64	11.97	14.88	0.2184	0.2194	0.2171
323.28	22561	S9-M6-L9	7.72	9.41	11.87	0.1744	0.1719	0.1727
321.13	44983	S1-M4-L7	11.79	14.64	18.29	0.1331	0.1337	0.1330
319.26	44983	S2-M5-L8	9.36	11.68	14.50	0.1054	0.1064	0.1051
317.21	44983	S9-M6-L9	7.38	9.03	11.42	0.0828	0.0820	0.0825



<sup>a</sup> Los símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 5.29.

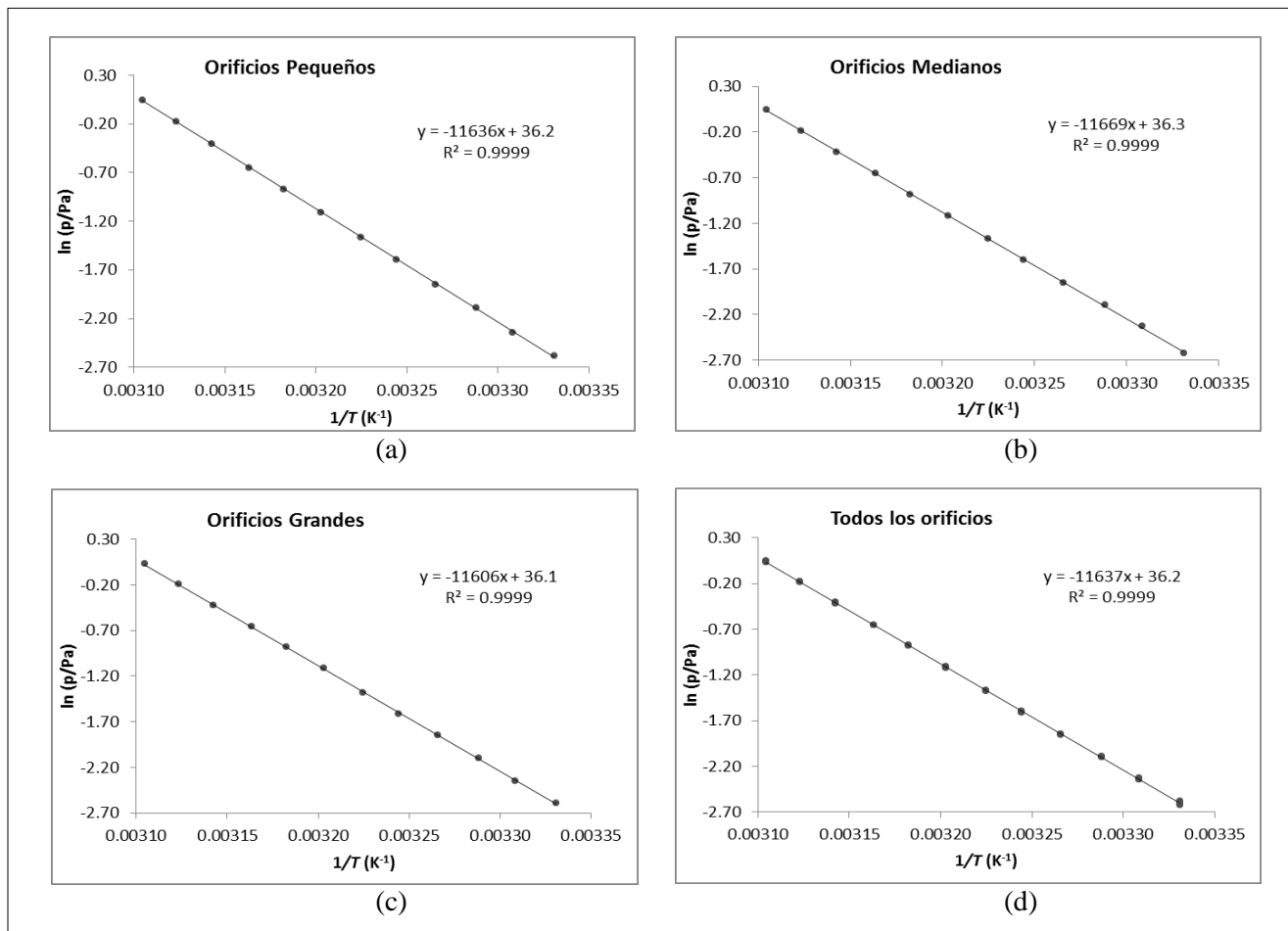
(a)

(b)

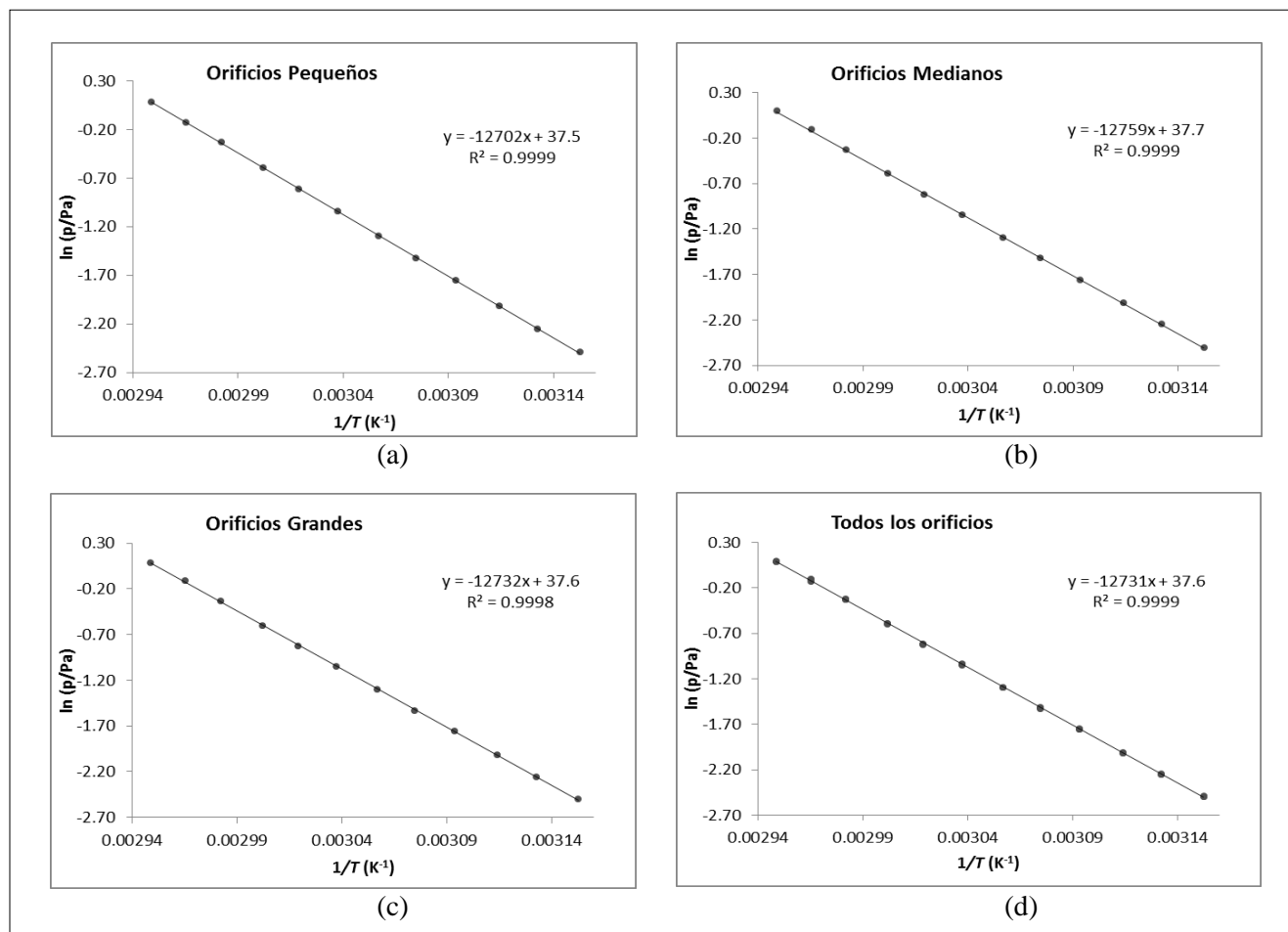
(c)

(d)

**Figura 5.2.** Representación gráfica de  $\ln p$  en función de  $1/T$  para cada conjunto de valores obtenidos en las celdas de efusión de orificios pequeños (a), medianos (b), grandes (c) y con todas las celdas (d) para el compuesto 3NBM.



**Figura 5.3.** Representación gráfica de  $\ln p$  en función de  $1/T$  para cada conjunto de valores obtenidos en las celdas de efusión de orificios pequeños (a), medianos (b), grandes (c) y con todas las celdas (d) para el compuesto 4NBM.



**Figura 5.4.** Representación gráfica de  $\ln p$  en función de  $1/T$  para cada conjunto de valores obtenidos en las celdas de efusión de orificios pequeños (a), medianos (b), grandes (c) y con todas las celdas (d) para el compuesto 4ABE.

A partir de la regresión lineal efectuada a cada conjunto de valores se obtuvieron los parámetros  $a$  y  $b$  de la ecuación de Clausius–Clapeyron (4.3), donde  $b = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} / R$ . Con estos resultados, se calcularon las entalpías y entropías de sublimación molar estándar y las presiones de vapor a la temperatura media experimental para cada uno de los conjuntos de celdas de efusión. Estos resultados se presentan en la tabla 5.32 para los tres compuestos estudiados por este método.

**Tabla 5.32.** Parámetros de la ecuación de Clausius–Clapeyron para los compuestos estudiados por el método de efusión de Knudsen y valores calculados de entalpía y entropía a la temperatura media experimental  $T_{\text{med}}$ .

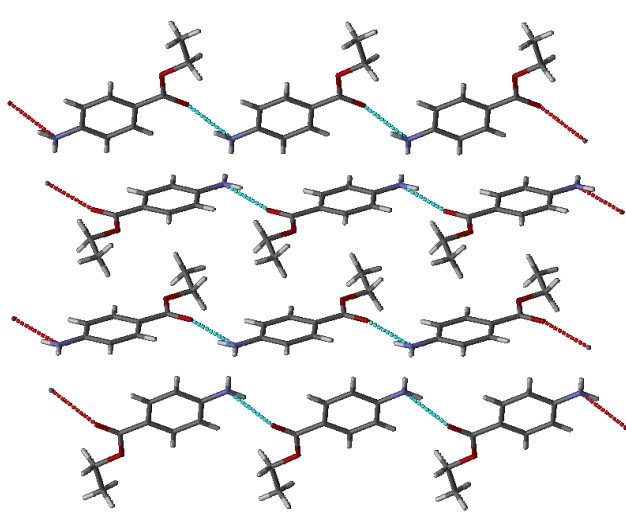
Orificios	$a$	$b$	$\frac{p(T_{\text{med}})}{\text{Pa}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{med}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{med}}, p(T_{\text{m}}))}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
3-nitrobenzoato de metilo					
$T_{\text{med}} = 310.17 \text{ K}$					
Pequeños (S1-S2-S3)	$37.7 \pm 0.2$	$12083 \pm 73$	0.285	$100.5 \pm 0.6$	$324.0 \pm 1.9$
Medianos (M4-M5-M6)	$37.7 \pm 0.4$	$12093 \pm 139$	0.276	$100.5 \pm 1.2$	$324.0 \pm 3.9$
Grandes (L7-L8-L9)	$37.7 \pm 0.5$	$12077 \pm 156$	0.290	$100.4 \pm 1.3$	$323.7 \pm 4.2$
Resultados globales	$37.7 \pm 0.2$	$12084 \pm 65$	0.284	$100.5 \pm 0.5$	$324.0 \pm 1.6$
4-nitrobenzoato de metilo					
$T_{\text{med}} = 311.18 \text{ K}$					
Pequeños (S1-S2-S3)	$36.2 \pm 0.3$	$11636 \pm 88$	0.303	$96.7 \pm 0.7$	$310.8 \pm 2.2$
Medianos (M4-M5-M6)	$36.3 \pm 0.3$	$11669 \pm 89$	0.301	$97.0 \pm 0.7$	$311.7 \pm 2.2$
Grandes (L7-L8-L9)	$36.1 \pm 0.2$	$11606 \pm 68$	0.302	$96.5 \pm 0.6$	$310.1 \pm 1.9$
Resultados globales	$36.2 \pm 0.2$	$11637 \pm 47$	0.302	$96.8 \pm 0.4$	$311.1 \pm 1.3$
4-aminobenzoato de etilo					
$T_{\text{med}} = 328.17 \text{ K}$					
Pequeños (S1-S2-S3)	$37.5 \pm 0.2$	$12702 \pm 73$	0.300	$105.6 \pm 0.6$	$321.8 \pm 1.8$
Medianos (M4-M5-M6)	$37.7 \pm 0.3$	$12759 \pm 85$	0.308	$106.1 \pm 0.7$	$323.3 \pm 2.1$
Grandes (L7-L8-L9)	$37.6 \pm 0.3$	$12732 \pm 112$	0.302	$105.9 \pm 0.9$	$322.7 \pm 2.7$
Resultados globales	$37.6 \pm 0.1$	$12731 \pm 48$	0.303	$105.9 \pm 0.4$	$322.7 \pm 1.2$

En la tabla 5.33 se muestran los resultados para las entalpías, entropías y energías de Gibbs de sublimación molares estándar y la presión de vapor a  $T = 298.15 \text{ K}$  para cada uno de los compuestos estudiados mediante esta técnica. El cálculo de estas propiedades se llevó a cabo como fue descrito en la sección 4.2.4.

**Tabla 5.33.** Entalpías  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}$ , entropías  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}$ , y energías de Gibbs  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}$ , molares estándar ( $p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$ ) de sublimación, y presiones de vapor  $p$ , a  $T = 298.15 \text{ K}$  para 3NBM, 4NBM y 4ABE obtenidas por el método de efusión de Knudsen.

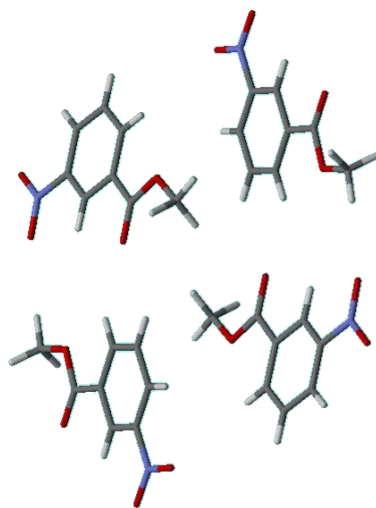
Compuesto	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\circ}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{p}{\text{Pa}}$
3NBM	$100.9 \pm 0.5$	$219.1 \pm 1.6$	$35.6 \pm 0.7$	$5.85 \times 10^{-2}$
4NBM	$97.2 \pm 0.4$	$206.9 \pm 1.3$	$35.5 \pm 0.6$	$6.00 \times 10^{-2}$
4ABE	$107.0 \pm 0.4$	$220.4 \pm 1.2$	$41.3 \pm 0.5$	$5.84 \times 10^{-3}$

A partir de los resultados mostrados en la tabla 5.33, se observa que el compuesto 4ABE presenta la entalpía de sublimación más grande y la presión de vapor más pequeña, esto debido a la diferencia del sustituyente en el anillo aromático. El 4ABE se encuentra sustituido con un grupo amino, por lo que presenta enlaces de hidrógeno intermoleculares [120] como se muestra en la figura 5.5. Este tipo de interacciones hacen que la cohesión de las moléculas en la fase sólida sea mayor, por lo que se requiere mayor energía para pasar de la fase sólida a la fase gaseosa.

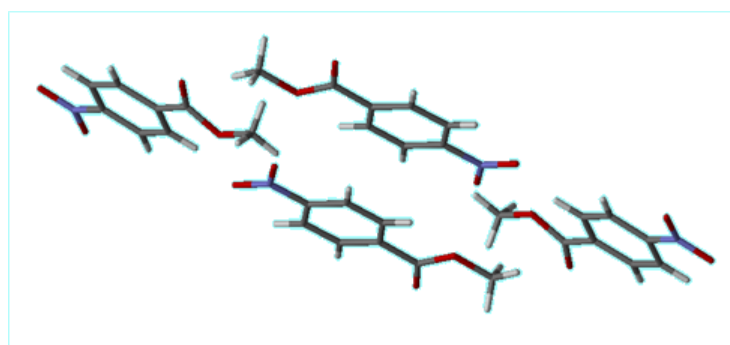


**Figura 5.5.** Estructura cristalina del 4ABE en la que se aprecian los enlaces de hidrógeno intermoleculares (adaptada de [120]).

Por otro lado, los compuestos 3NBM y 4NBM sustituidos con un grupo nitro no presentan enlaces de hidrógeno intermoleculares, en comparación con el 4ABE, por lo que la cohesión de la fase sólida se rige principalmente por interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  [121, 122]. En las figuras 5.56 y 5.7 se muestran las estructuras cristalinas reportadas en la literatura para estos dos compuestos.



**Figura 5.6.** Estructura cristalina del 3NBM (adaptada de [121]).



**Figura 5.7.** Estructura cristalina del 4NBM (adaptada de [122]).

### 5.3.3. Microcalorimetría Calvet

A partir de experimentos de microcalorimetría Calvet se determinó la entalpía de vaporización de los compuestos líquidos, 2NBM, 2ABE y 3ABE. Además se obtuvo la entalpía de sublimación del compuesto sólido 4ABE mediante la determinación de sus entalpías de fusión y de vaporización.

Los experimentos de vaporización de 2NBM y 2ABE se realizaron a la temperatura de 365.59 K y de 375.79 K para el compuesto 3ABE. El sistema se calibró para cada una de estas temperaturas con undecano, obteniéndose los valores de  $k_{\text{cal}} (T = 365.59 \text{ K}) = (1.0297 \pm 0.0069)$  y  $k_{\text{cal}} (T = 375.79 \text{ K}) = (1.0210 \pm 0.0111)$ , respectivamente. Asimismo, los experimentos de fusión-vaporización para determinar la entalpía de sublimación del compuesto 4ABE se realizaron a la temperatura de 373.84 K. En este caso, el equipo se calibró con dibenzotiofeno, obteniéndose los valores de  $k_{\text{cal}} (\text{fusión}) = (1.0360 \pm 0.0061)$ ,  $k_{\text{cal}} (\text{vaporización}) = (1.0335 \pm 0.0044)$  y  $k_{\text{cal}} (\text{sublimación}) = (1.0390 \pm 0.0036)$ . Además, posterior al proceso de calibración, el equipo se probó con decano para el caso de los compuestos líquidos y con vanilina para el compuesto sólido. Los resultados experimentales de la calibración y prueba del calorímetro se encuentran en las tablas 5.34 a 5.43.

En las tablas 5.44 a 5.49 se presentan los resultados experimentales obtenidos en el estudio de los cambios de fase para cada uno de los compuestos. Además se muestran los respectivos valores medios de la entalpía de cambio de fase molar estándar a la temperatura de 298.15 K, donde la incertidumbre corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con undecano) con un nivel de confianza de 0.95 para una distribución *t-student*.

Los símbolos presentados en estas tablas tienen el siguiente significado:  $T_{\text{Calvet}}$ , temperatura del calorímetro;  $T_{\text{amb}}$ , temperatura ambiente;  $m(\text{sct})$ , masa del tubo capilar de la muestra;  $m(\text{rct})$ , masa del tubo capilar de referencia;  $m(\text{cpd})$ , masa del compuesto;  $\Delta H(\text{blanco})$ , correcciones de la capacidad calorífica en blanco para los tubos capilares de vidrio;  $\Delta H(\text{total})$ , entalpía total calculada a partir del área del pico entálpico obtenido en el experimento;  $\Delta H(\text{corr})$ , cambio de entalpía corregido teniendo en cuenta los experimentos en blanco;  $\Delta_{l, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{exp})$ , entalpía de vaporización de 298,15 K a la temperatura del calorímetro;  $\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{g})$ , cambio de entalpía en

la fase de fase gaseosa desde 298.15 K a la temperatura del calorímetro;  $\Delta_1^g H_m^\circ$  (298.15 K), entalpía de vaporización del compuesto a  $T=298.15$  K.

**Tabla 5.34.** Resultados obtenidos en los experimentos de calibración del microcalorímetro Calvet para el proceso de vaporización a  $T = 365.59$  K utilizando undecano como sustancia de referencia.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	365.45	365.58	365.72	365.60	365.58	365.63
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	297.95	297.75	297.75	298.35	297.95	298.25
$m$ (sct)/mg	22.4037	22.3458	22.1514	22.6942	22.7393	22.1543
$m$ (rct)/mg	22.4022	22.4552	22.1548	22.7085	22.7498	22.1538
$m$ (cpd)/mg	4.8043	3.8863	3.8779	3.4081	3.8584	3.5095
$\Delta H$ (blanco)/mJ	31.960	37.338	32.494	32.400	32.229	32.227
$\Delta H$ (total)/J	2.215	1.760	1.802	1.576	1.745	1.581
$\Delta H$ (corr)/J	2.247	1.797	1.834	1.608	1.777	1.613
$\Delta_{\text{l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (exp)/kJ·mol <sup>-1</sup>	73.10	72.28	73.93	73.75	72.00	71.83
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (g)/kJ·mol <sup>-1</sup>	17.79	17.83	17.87	17.84	17.83	17.85
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup>	55.31	54.45	56.06	55.91	54.17	53.99
$k$ (l→g, 365.59 K)	1.0234	1.0396	1.0096	1.0123	1.0449	1.0484
$\langle k(\text{l} \rightarrow \text{g}, 365.59\text{ K}) \rangle = 1.0297 \pm 0.0069^a$						

<sup>a</sup> La incertidumbre asociada con el valor corresponde a la desviación estándar de la media para 6 experimentos.

**Tabla 5.35.** Resultados obtenidos en los experimentos de vaporización de decano como sustancia de prueba por microcalorimetría Calvet.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	365.56	365.52	365.58	365.58	365.69
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	298.15	298.25	298.45	298.25	298.15
$m$ (sct)/mg	22.9267	22.3731	21.8253	21.9644	21.5090
$m$ (rct)/mg	22.9865	22.4300	21.8688	21.9671	21.5816
$m$ (cpd)/mg	4.6151	4.3497	4.1209	4.6229	4.0289
$\Delta H$ (blanco)/mJ	34.356	34.717	34.577	32.551	36.324
$\Delta H$ (total)/J	2.115	1.868	1.822	2.012	1.823
$\Delta H$ (corr)/J	2.150	1.903	1.857	2.045	1.860
$\Delta_{\text{l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (exp)/kJ·mol <sup>-1</sup>	66.27	62.25	64.11	62.93	65.67
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (g)/kJ·mol <sup>-1</sup>	16.26	16.25	16.26	16.26	16.29
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup>	53.53	49.27	51.23	49.97	52.86
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K) = (51.4 ± 2.0) <sup>a</sup> kJ·mol <sup>-1</sup>					

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con undecano) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.20$ . Valor de referencia:  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) = (51.4 ± 0.2) kJ·mol<sup>-1</sup> [47].

**Tabla 5.36.** Resultados obtenidos en los experimentos de calibración del microcalorímetro Calvet para el proceso de vaporización a  $T = 375.79$  K utilizando undecano como sustancia de referencia.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	375.72	375.72	375.85	375.83	375.85
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	298.25	298.65	297.95	298.55	298.25
$m$ (sct)/mg	22.8417	21.7445	22.1514	20.6495	21.4432
$m$ (rct)/mg	22.9542	21.9690	22.4541	20.7636	21.4708
$m$ (cpd)/mg	4.6678	4.1494	4.1711	3.1037	4.4973
$\Delta H$ (blanco)/mJ	38.964	46.126	50.205	41.384	35.884
$\Delta H$ (total)/J	2.218	1.932	1.993	1.511	2.167
$\Delta H$ (corr)/J	2.257	1.978	2.044	1.552	2.203
$\Delta_{\text{l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (exp)/kJ·mol <sup>-1</sup>	75.58	74.50	76.59	78.18	76.56
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (g)/kJ·mol <sup>-1</sup>	20.80	20.80	20.84	20.83	20.84
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup>	54.78	53.71	55.75	57.35	55.73
$k$ (l→g, 375.79 K)	1.0332	1.0539	1.0152	0.9870	1.0157
$\langle k(l \rightarrow g, 375.79 \text{ K}) \rangle = 1.0210 \pm 0.0111^a$					

<sup>a</sup> La incertidumbre asociada con el valor corresponde a la desviación estándar de la media para 5 experimentos.

**Tabla 5.37.** Resultados obtenidos en los experimentos de vaporización de decano como sustancia de prueba por microcalorimetría Calvet.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	375.85	375.84	375.85	375.72	375.77	375.74
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	298.25	298.15	298.15	298.25	298.25	298.15
$m$ (sct)/mg	21.2484	20.2882	19.6401	21.1200	19.8104	22.4602
$m$ (rct)/mg	21.2872	20.3551	19.6404	21.1382	19.9084	22.5080
$m$ (cpd)/mg	4.4925	4.5039	4.3733	4.4680	4.3317	4.8576
$\Delta H$ (blanco)/mJ	36.706	39.299	36.373	35.703	41.475	35.878
$\Delta H$ (total)/J	2.155	2.137	2.145	2.150	2.126	2.308
$\Delta H$ (corr)/J	2.192	2.176	2.182	2.186	2.167	2.344
$\Delta_{\text{l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (exp)/kJ·mol <sup>-1</sup>	69.42	68.75	70.97	69.61	71.18	68.66
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (g)/kJ·mol <sup>-1</sup>	19.00	19.00	19.00	18.97	18.98	18.97
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup>	52.96	52.26	54.58	53.19	54.83	52.20
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K) = (53.3 ± 1.9) <sup>a</sup> kJ·mol <sup>-1</sup>						

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con undecano) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.14$ . Valor de referencia:  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$  (298.15 K) = (51.4 ± 0.2) kJ·mol<sup>-1</sup> [47].

**Tabla 5.38.** Resultados obtenidos en los experimentos de calibración del microcalorímetro Calvet para el proceso de sublimación a  $T = 373.84\text{K}$  utilizando dibenzotiofeno como sustancia de referencia.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	373.78	373.82	373.85	373.73	373.91	373.92	373.82	373.87
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	297.95	298.05	297.95	298.05	297.95	298.15	298.15	298.25
$m$ (sct)/mg	19.9298	19.6560	19.4117	21.8703	22.2021	21.0959	21.6964	22.7491
$m$ (rct)/mg	19.9498	19.7672	19.5055	21.9676	22.4020	21.1278	21.7459	22.7791
$m$ (cpd)/mg	4.3511	4.2960	3.4299	4.2177	4.2839	3.8322	4.0532	4.1807
$\Delta H(\text{blanco})/\text{mJ}$	36.799	41.929	41.295	38.822	43.999	36.185	36.466	34.308
$\Delta H(\text{total})/\text{J}$	2.417	2.411	1.883	2.359	2.366	2.150	2.291	2.357
$\Delta H(\text{corr})/\text{J}$	2.454	2.453	1.924	2.398	2.410	2.186	2.327	2.391
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}}_{298.15\text{K}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{exp})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	103.92	105.19	103.36	104.74	103.66	105.10	105.79	105.37
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	14.92	14.93	14.93	14.91	14.95	14.95	14.93	14.94
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	89.00	90.26	88.43	89.84	88.72	90.16	90.86	90.43
$k$ (cr $\rightarrow$ g, 373.84 K)	1.0472	1.0325	1.0539	1.0374	1.0505	1.0338	1.0257	1.0306
$\langle k(\text{cr}\rightarrow\text{g}, 373.84\text{K}) \rangle = 1.0390 \pm 0.0036^a$								

<sup>a</sup> La incertidumbre asociada con el valor corresponde a la desviación estándar de la media para 8 experimentos.

**Tabla 5.39.** Resultados obtenidos en los experimentos de calibración del microcalorímetro Calvet para el proceso de vaporización a  $T = 373.89\text{K}$  utilizando dibenzotiofeno como sustancia de referencia.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	373.88	373.82	373.92	373.78	374.05	373.92	373.92	373.82
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	297.95	298.05	297.95	298.05	297.95	298.15	298.15	298.25
$m$ (sct)/mg	19.9298	19.6560	19.4117	21.8703	22.2021	21.0959	21.6964	22.7491
$m$ (rct)/mg	19.9498	19.7672	19.5055	21.9676	22.4020	21.1278	21.7459	22.7791
$m$ (cpd)/mg	4.3511	4.2960	3.4299	4.2177	4.2839	3.8322	4.0532	4.1807
$\Delta H(\text{blanco})/\text{mJ}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Delta H(\text{total})/\text{J}$	1.566	1.572	1.224	1.558	1.540	1.391	1.491	1.544
$\Delta H(\text{corr})/\text{J}$	1.566	1.572	1.224	1.558	1.540	1.391	1.491	1.544
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}}_{298.15\text{K}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{exp})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	66.32	67.42	65.76	68.07	66.23	66.89	67.77	68.07
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{l})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	20.29	20.25	20.30	20.23	20.34	20.25	20.25	20.20
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	14.97	14.93	14.95	14.92	14.98	14.95	14.95	14.93
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	71.64	72.74	71.11	73.39	71.59	72.19	73.07	73.34
$k$ (l $\rightarrow$ g, 373.89K)	1.0442	1.0284	1.0519	1.0192	1.0449	1.0362	1.0237	1.0199
$\langle k(\text{l}\rightarrow\text{g}, 373.89\text{K}) \rangle = 1.0335 \pm 0.0044^a$								

<sup>a</sup> La incertidumbre asociada con el valor corresponde a la desviación estándar de la media para 8 experimentos.

**Tabla 5.40.** Resultados obtenidos en los experimentos de calibración del microcalorímetro Calvet para el proceso de fusión a  $T = 373.78$  K utilizando dibenzotiofeno como sustancia de referencia.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	373.67	373.81	373.78	373.92	373.71
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	297.95	298.05	297.95	298.15	298.15
$m$ (sct)/mg	19.9298	19.6560	19.4117	21.0959	21.6964
$m$ (rct)/mg	19.9498	19.7672	19.5055	21.1278	21.7459
$m$ (cpd)/mg	4.3511	4.2960	3.4299	3.8322	4.0532
$\Delta H(\text{blanco})/\text{mJ}$	36.780	41.928	41.278	36.185	36.447
$\Delta H(\text{total})/\text{J}$	0.851	0.839	0.659	0.759	0.800
$\Delta H(\text{corr})/\text{J}$	0.888	0.881	0.700	0.795	0.836
$\Delta_{\text{cr}, 298.15\text{K}}^{1, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{exp})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	37.59	37.77	37.61	38.22	38.02
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{fusion}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{cr})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	16.54	16.52	16.54	16.50	16.50
$\Delta_{T_{\text{fusion}}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{l})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.44	0.48	0.47	0.51	0.45
$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ} (372.13\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	20.61	20.78	20.60	21.21	21.07
$k$ (cr $\rightarrow$ l, 372.13 K)	1.0478	1.0397	1.0487	1.0186	1.0251
$\langle k(\text{cr}\rightarrow\text{l}, 372.13\text{ K}) \rangle = 1.0360 \pm 0.0061^b$					

<sup>a</sup> La incertidumbre asociada con el valor corresponde a la desviación estándar de la media para 8 experimentos.

**Tabla 5.41.** Resultados obtenidos en los experimentos de fusión de vanilina como sustancia de prueba por microcalorimetría Calvet.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	373.78	373.92	373.67	373.92	373.84
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	297.95	298.05	298.25	298.15	298.25
$m$ (sct)/mg	22.5761	23.0711	22.8703	22.5574	23.9117
$m$ (rct)/mg	22.6911	23.1076	22.9570	22.6897	23.9867
$m$ (cpd)/mg	5.9682	5.4314	4.5440	5.6893	4.8060
$\Delta H(\text{blanco})/\text{mJ}$	39.047	34.349	37.153	39.975	35.461
$\Delta H(\text{total})/\text{J}$	1.455	1.336	1.093	1.392	1.158
$\Delta H(\text{corr})/\text{J}$	1.494	1.371	1.130	1.432	1.194
$\Delta_{\text{cr}, 298.15\text{K}}^{1, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{exp})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	39.46	39.78	39.20	39.66	39.16
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{fusion}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{cr})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	11.61	11.59	11.55	11.57	11.55
$\Delta_{T_{\text{fusion}}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{l})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	4.40	4.43	4.37	4.43	4.41
$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ} (355.7\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	23.46	23.76	23.28	23.67	23.20
$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ} (355.7\text{ K}) = (23.5 \pm 0.9)^a \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$					
$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{ K}) = (21.0 \pm 0.9)^a \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$					

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con dibenzotiofeno) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.36$ . Valor de referencia:  $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{ K}) = 20.4 \pm 3.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [123].

**Tabla 5.42.** Resultados obtenidos en los experimentos de vaporización de vanilina como sustancia de prueba por microcalorimetría Calvet.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	373.90	373.92	373.92	373.91	373.92
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	297.95	297.85	298.05	298.15	298.25
$m$ (sct)/mg	22.5761	23.9122	23.0711	22.5574	23.9117
$m$ (rct)/mg	22.6911	23.9881	23.1076	22.6897	23.9867
$m$ (cpd)/mg	5.9682	5.2427	5.4314	5.6893	4.8060
$\Delta H$ (blanco)/mJ	0	0	0	0	0
$\Delta H$ (total)/J	2.746	2.383	2.439	2.555	2.216
$\Delta H$ (corr)/J	2.746	2.383	2.439	2.555	2.216
$\Delta_{\text{l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (exp)/kJ·mol <sup>-1</sup>	72.36	71.47	70.61	70.61	72.51
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (l)/kJ·mol <sup>-1</sup>	18.47	18.50	18.45	18.43	18.40
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (g)/kJ·mol <sup>-1</sup>	14.12	14.13	14.13	14.13	14.13
$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup>	76.70	75.85	74.94	74.91	76.78

$$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{ K}) = (75.8 \pm 1.2)^a \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con dibenzotiofeno) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.36$ . Valor de referencia:  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{ K}) = 79.3 \pm 2.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [123].

**Tabla 5.43.** Resultados obtenidos en los experimentos de sublimación de vanilina como sustancia de prueba por microcalorimetría Calvet.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	373.84	373.92	373.92	373.92	373.88
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	297.95	297.85	298.05	298.15	298.25
$m$ (sct)/mg	22.5761	23.9122	23.0711	22.5574	23.9117
$m$ (rct)/mg	22.6911	23.9881	23.1076	22.6897	23.9867
$m$ (cpd)/mg	5.9682	5.2427	5.4314	5.6893	4.8060
$\Delta H$ (blanco)/mJ	39.060	35.586	34.349	39.974	35.468
$\Delta H$ (total)/J	4.201	3.734	3.775	3.946	3.375
$\Delta H$ (corr)/J	4.240	3.769	3.810	3.986	3.410
$\Delta_{\text{cr}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (exp)/kJ·mol <sup>-1</sup>	112.31	113.66	110.88	110.77	112.16
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (g)/kJ·mol <sup>-1</sup>	14.11	14.13	14.13	14.13	14.12
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup>	98.20	99.53	96.75	96.64	98.04

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{ K}) = (97.8 \pm 1.7)^a \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con dibenzotiofeno) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.18$ . Valor de referencia:  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{ K}) = 99.7 \pm 2.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [123].

**Tabla 5.44.** Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de vaporización de 2NBM.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	365.58	365.65	365.59	365.58	365.58	365.72
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	298.25	298.35	298.25	298.25	298.15	298.15
$m$ (sct)/mg	23.6034	22.9844	21.7250	22.6207	22.7574	22.9112
$m$ (rct)/mg	23.6782	23.0707	21.7492	22.6864	22.7820	22.9588
$m$ (cpd)/mg	7.1494	7.3339	6.7126	6.8933	7.6261	6.7777
$\Delta H$ (blanco)/mJ	34.414	35.535	33.794	34.910	32.853	33.818
$\Delta H$ (total)/J	3.323	3.453	3.162	3.179	3.636	3.161
$\Delta H$ (corr)/J	3.357	3.489	3.196	3.214	3.669	3.195
$\Delta_{1,298.15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (exp)/kJ·mol <sup>-1</sup>	85.06	86.17	86.24	84.45	87.15	85.40
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (g)/kJ·mol <sup>-1</sup>	13.64	13.66	13.64	13.64	13.64	13.67
$\Delta_{1}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup>	76.14	77.30	77.39	75.49	78.35	76.47

$$\Delta_{1}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15 \text{ K}) = (76.9 \pm 2.2)^a \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con undecano) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.18$ .

**Tabla 5.45.** Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de vaporización de 2ABE.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	365.58	365.72	365.47	365.72	365.72	365.58	365.58
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	298.05	298.15	298.15	298.55	298.95	298.05	298.15
$m$ (sct)/mg	24.4114	23.3109	23.0387	23.9388	23.2642	23.4283	23.6003
$m$ (rct)/mg	24.4208	23.3644	23.0700	23.9868	23.2903	23.5582	23.6833
$m$ (cpd)/mg	7.6137	7.3778	6.9115	7.2792	5.8270	6.2597	6.6935
$\Delta H$ (blanco)/mJ	30.582	33.720	32.888	32.808	32.356	37.224	34.821
$\Delta H$ (total)/J	3.738	3.698	3.377	3.641	2.896	3.050	3.362
$\Delta H$ (corr)/J	3.769	3.731	3.410	3.673	2.929	3.087	3.397
$\Delta_{1,298.15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (exp)/kJ·mol <sup>-1</sup>	81.76	83.54	81.49	83.36	83.03	81.47	83.84
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (g)/kJ·mol <sup>-1</sup>	14.38	14.41	14.35	14.41	14.41	14.38	14.38
$\Delta_{1}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ (298.15 K)/kJ·mol <sup>-1</sup>	71.79	73.74	71.62	73.55	73.19	71.58	74.08

$$\Delta_{1}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15 \text{ K}) = (72.8 \pm 2.2)^a \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con undecano) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.18$ .

**Tabla 5.46.** Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de vaporización de 3ABE.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	375.78	375.85	375.85	375.72	375.85
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	298.15	298.45	298.25	298.35	298.25
$m$ (sct)/mg	21.1235	21.6219	22.7709	22.1412	20.6286
$m$ (rct)/mg	21.3291	21.7446	22.9543	22.1527	20.7642
$m$ (cpd)/mg	5.3071	6.0896	6.6151	5.8874	5.9968
$\Delta H(\text{blanco})/\text{mJ}$	45.937	40.826	42.929	34.217	42.653
$\Delta H(\text{total})/\text{J}$	3.054	3.574	3.919	3.421	3.513
$\Delta H(\text{corr})/\text{J}$	3.100	3.615	3.962	3.455	3.556
$\Delta_{1,298.15\text{K}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{exp})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	96.49	98.07	98.93	96.94	97.95
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	16.83	16.85	16.85	16.82	16.85
$\Delta_{1}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	83.40	85.03	85.93	83.88	84.91

$$\Delta_{1}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{K}) = (84.6 \pm 3.0)^a \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con undecano) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.23$ .

**Tabla 5.47.** Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de fusión de 4ABE.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	373.92	373.66	373.91	373.78	373.89	373.78	373.68	373.92
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	298.05	298.05	298.05	298.35	298.25	298.15	298.05	298.05
$m$ (sct)/mg	22.3367	21.3351	21.6626	21.0540	21.5827	20.9359	22.0823	23.6795
$m$ (rct)/mg	22.4024	21.4032	21.6962	21.1332	21.6278	20.9417	22.1445	23.7820
$m$ (cpd)/mg	3.4738	3.9281	3.6424	4.3666	4.0239	3.3712	4.3377	4.7702
$\Delta H(\text{blanco})/\text{mJ}$	36.684	37.826	35.689	38.676	36.348	34.945	36.725	37.218
$\Delta H(\text{total})/\text{J}$	0.836	0.940	0.902	1.057	1.008	0.817	1.009	1.131
$\Delta H(\text{corr})/\text{J}$	0.873	0.977	0.938	1.096	1.044	0.852	1.046	1.168
$\Delta_{\text{cr}, 298.15\text{K}}^{1, T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{exp})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	43.01	42.58	44.08	42.94	44.42	43.25	41.26	41.92
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{fusion}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{cr})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	15.03	15.03	15.03	14.96	14.98	15.01	15.03	15.03
$\Delta_{T_{\text{fusion}}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{l})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	3.10	3.03	3.10	3.06	3.09	3.06	3.03	3.10
$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ} (362.8\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	24.88	24.52	25.95	24.92	26.34	25.18	23.19	23.78

$$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ} (362.8\text{K}) = (24.8 \pm 1.0)^a \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{K}) = (21.8 \pm 1.0)^a \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con dibenzotiofeno) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.23$ .

**Tabla 5.48.** Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de vaporización de 4ABE.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	373.74	373.78	373.92	373.78	373.81	374.03
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	298.05	298.05	298.25	298.15	298.05	298.05
$m$ (sct)/mg	21.3351	21.6626	21.5827	20.9359	22.0823	23.6795
$m$ (rct)/mg	21.4032	21.6962	21.6278	20.9417	22.1445	23.7820
$m$ (cpd)/mg	3.9281	3.6424	4.0239	3.3712	4.3377	4.7702
$\Delta H(\text{blanco})/\text{mJ}$	0	0	0	0	0	0
$\Delta H(\text{total})/\text{J}$	1.789	1.676	1.847	1.505	1.949	2.275
$\Delta H(\text{corr})/\text{J}$	1.789	1.676	1.847	1.505	1.949	2.275
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}}_{298.15\text{K}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{exp})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	77.75	78.57	78.38	76.20	76.72	81.41
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{l})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	21.11	21.12	21.10	21.09	21.13	21.19
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	16.36	16.36	16.40	16.36	16.37	16.42
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	82.51	83.33	83.08	80.95	81.47	86.18

$$\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{K}) = (82.9 \pm 2.1)^a \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con dibenzotiofeno) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.37$ .

**Tabla 5.49.** Resultados de microcalorimetría Calvet para el proceso de sublimación de 4ABE.

$T_{\text{Calvet}}/\text{K}$	373.82	373.70	373.85	373.91	373.78	373.98
$T_{\text{amb}}/\text{K}$	298.05	298.05	298.05	298.25	298.15	298.05
$m$ (sct)/mg	22.8097	21.3351	21.6626	21.5827	20.9359	23.6795
$m$ (rct)/mg	22.8697	21.4032	21.6962	21.6278	20.9417	23.7820
$m$ (cpd)/mg	3.9274	3.9281	3.6424	4.0239	3.3712	4.7702
$\Delta H(\text{blanco})/\text{mJ}$	35.861	37.833	35.678	36.351	34.945	37.228
$\Delta H(\text{total})/\text{J}$	2.742	2.729	2.579	2.855	2.322	3.406
$\Delta H(\text{corr})/\text{J}$	2.778	2.766	2.614	2.892	2.357	3.443
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}, T_{\text{Calvet}}}_{298.15\text{K}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{exp})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	121.41	120.87	123.20	123.34	119.98	123.88
$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{g})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	16.37	16.35	16.38	16.39	16.36	16.41
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	105.04	104.53	106.81	106.95	103.62	107.47

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298.15\text{K}) = (105.7 \pm 1.9)^a \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

<sup>a</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la calibración con dibenzotiofeno) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.16$ .

La tabla 5.50 resume los valores obtenidos de las entalpías de vaporización y de sublimación molares estándar de los compuestos estudiados por microcalorimetría Calvet, a  $T = 298.15$  K. El valor de la entalpía de sublimación para el 4ABE determinado por esta técnica es muy cercano (estadísticamente igual) al valor determinado por efusión de Knudsen. En el caso de los compuestos líquidos, estos presentan una entalpía de vaporización del mismo orden de magnitud, lo cual es un indicativo de que las fuerzas intermoleculares en ellos son de intensidades similares.

**Tabla 5.50.** Entalpías de vaporización y de sublimación a  $T = 298.15$  K para los compuestos estudiados por microcalorimetría Calvet.

Compuesto	$T_{\text{Calvet}}$ K	$\Delta_{\text{cr,l},298.15\text{K}}^{\text{g},T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{298.15\text{K}}^{T_{\text{Calvet}}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2NBM (l)	365.62	$85.74 \pm 0.39^a$	13.65	$76.9 \pm 2.2^b$
2ABE (l)	365.62	$82.64 \pm 0.39^a$	14.39	$72.8 \pm 2.2^b$
3ABE (l)	375.81	$97.68 \pm 0.43^a$	16.84	$84.6 \pm 3.0^b$
4ABE (cr)	373.84	$122.11 \pm 0.64^a$	16.38	$105.7 \pm 1.9^b$

<sup>a</sup> La incertidumbre corresponde a la desviación estándar de la media

<sup>b</sup> La incertidumbre estándar corresponde a la incertidumbre expandida determinada a partir de la incertidumbre estándar combinada (que incluye la contribución de la incertidumbre de la calibración) con un nivel de confianza de 0.95 y un factor de cobertura  $k = 2.2$  [118].

#### 5.4. Entalpía de formación estándar en fase gaseosa

La entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa a  $T = 298.15$  K de cada compuesto estudiado se calculó con la ecuación (5.1), mediante la adición de la entalpía de formación molar estándar en fase condensada y la entalpía de cambio de fase molar estándar

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{cr, l}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{cr, l}}^{\text{g}} H_m^\circ(298.15 \text{ K}). \quad (5.1)$$

Además, las entalpías de formación en fase gaseosa fueron calculadas mediante métodos computacionales utilizando el método compuesto Gaussian G4 combinado con reacciones de atomización y el promedio ponderado de Boltzmann para considerar la diversidad conformacional de las moléculas. Esto fue realizado por el grupo de trabajo de Fisicoquímica Orgánica Teórica de la BUAP.

En la tabla 5.51 se resumen los resultados experimentales de las entalpías de formación molares estándar en fase condensada y en fase gaseosa a  $T = 298.15$  K. La incertidumbre asociada con la entalpía de formación de la fase gaseosa corresponde a la incertidumbre expandida con un nivel de confianza de 0.95, calculada por el método de la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados. Además, se presentan los resultados de las entalpías de formación en fase gaseosa obtenidos teóricamente y la diferencia entre los valores teóricos y experimentales. Como se puede ver, los valores teóricos están en buena concordancia con los resultados experimentales con excepción del grupo NBMs donde la desviación máxima entre el valor experimental y el teórico es de 6.6 % para el 2NBM, en todos los demás casos la diferencia entre los valores está dentro del error del método teórico. Adicionalmente y con fines comparativos, se presenta el valor de la entalpía de formación del compuesto 3MBM, el cual fue sólo calculado mediante métodos computacionales.

Los resultados de la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa, mostrados en la tabla 5.51, se esquematizan en el diagrama presentado en la figura 5.8. En esta figura es fácil notar la tendencia que siguen los resultados obtenidos. Se puede ver que en los compuestos sustituidos en la posición 2 con un grupo hidroxilo o amino (HBes, HBMs y ABes), presentan menor entalpía de formación en comparación con sus isómeros. Este comportamiento se atribuye a que existen interacciones intramoleculares entre los grupos  $-\text{OH}$  y  $-\text{NH}_2$  y los átomos de oxígeno del grupo éster, esto hace más estable a la molécula en comparación con sus isómeros *meta*- y *para*-

sustituídos. Por otro lado, en estas tres familias el isómero sustituido en posición 3 es el menos estable.

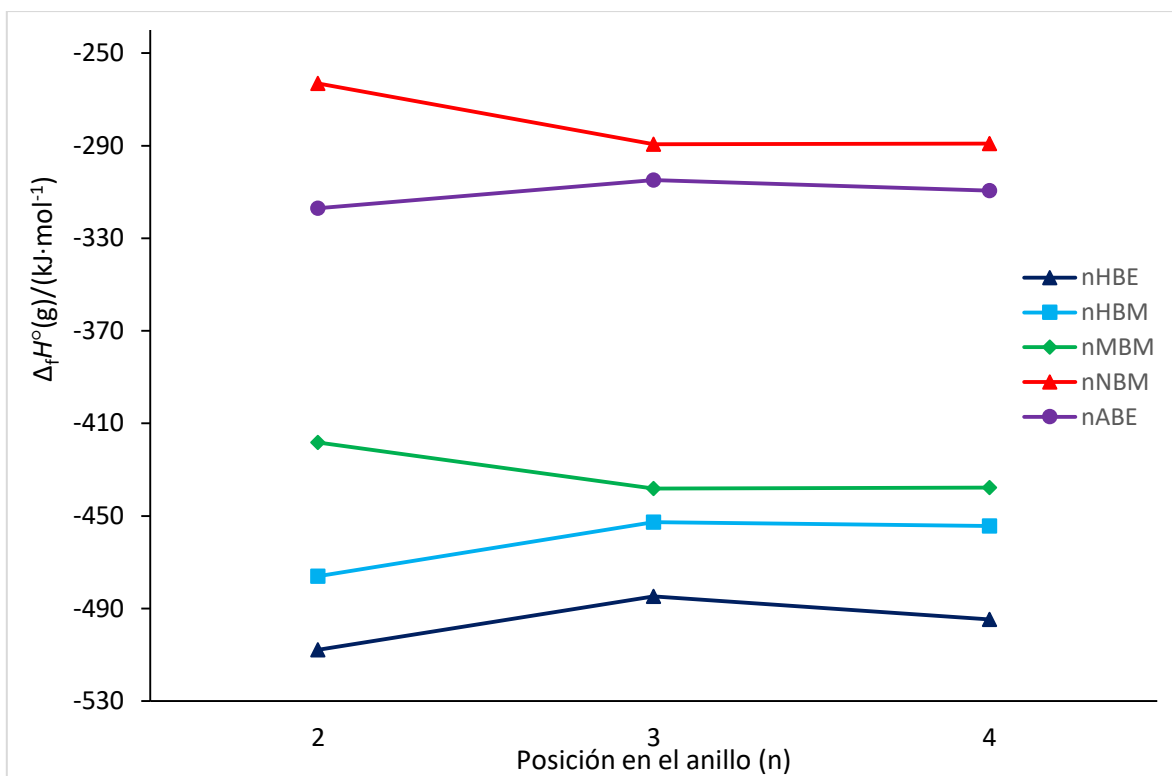
Caso contrario, en los compuestos en los que no pueden existir interacciones intramoleculares (NBMs y MBMs), los sustituidos en la posición 2 son los menos estables y presentan una entalpía de formación mayor con respecto a sus isómeros. Esto se debe al impedimento estérico en estas moléculas. Los isómeros sustituidos en las posiciones 3 y 4 tienen la misma entalpía de formación en ambas familias.

**Tabla 5.51.** Entalpías de formación molares estándar en fase condensada, entalpías de transición de fase molares estándar y entalpías de formación en fase gaseosa, experimentales y teóricas, para los compuestos estudiados, a  $T = 298.15$  K y  $p^\circ = 0.1$  MPa.

Compuesto	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, \text{l})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^\circ$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{g})(\text{Exp})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{g})(\text{Teo})^a$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
<i>Hidroxibenzoatos de etilo (HBEs)</i>				
2HBE	$574.0 \pm 2.7$	$66.1 \pm 1.0$	$507.9 \pm 2.9$	510.0 (2.1)
3HBE	$591.3 \pm 2.7$	$106.6 \pm 1.8$	$484.7 \pm 3.2$	485.6 (0.9)
4HBE	$598.5 \pm 2.7$	$103.8 \pm 0.8$	$494.7 \pm 2.8$	489.0 (-5.7)
<i>Hidroxibenzoatos de metilo (HBMs)</i>				
2HBM	$541.0 \pm 2.4$	$64.9 \pm 1.4$	$476.1 \pm 2.8$	476.3 (0.2)
3HBM	$553.2 \pm 2.3$	$100.6 \pm 1.4$	$452.6 \pm 2.7$	452.1 (-0.5)
4HBM	$562.8 \pm 2.4$	$108.5 \pm 3.5$	$454.3 \pm 4.2$	456.0 (1.7)
<i>Metoxibenzoatos de metilo (MBMs)</i>				
2MBM	$483.2 \pm 2.8$	$64.9 \pm 2.2$	$418.3 \pm 3.6$	417.5 (-0.8)
3MBM				438.2
4MBM	$527.7 \pm 2.7$	$90.0 \pm 0.8$	$437.7 \pm 2.8$	441.5 (3.8)
<i>Nitrobenzoatos de metilo (NBMs)</i>				
2NBM	$340.0 \pm 2.0$	$76.9 \pm 2.2$	$263.1 \pm 3.0$	280.5 (17.4)
3NBM	$390.3 \pm 1.7$	$100.9 \pm 0.5$	$289.4 \pm 1.8$	301.0 (11.6)
4NBM	$386.3 \pm 1.4$	$97.2 \pm 0.4$	$289.1 \pm 1.5$	299.7 (10.6)
<i>Aminobenzoatos de etilo (ABEs)</i>				
2ABE	$389.8 \pm 2.9$	$72.8 \pm 2.2$	$317.0 \pm 3.6$	318.3 (1.3)
3ABE	$389.5 \pm 2.1$	$84.6 \pm 3.0$	$304.9 \pm 3.7$	306.7 (1.8)

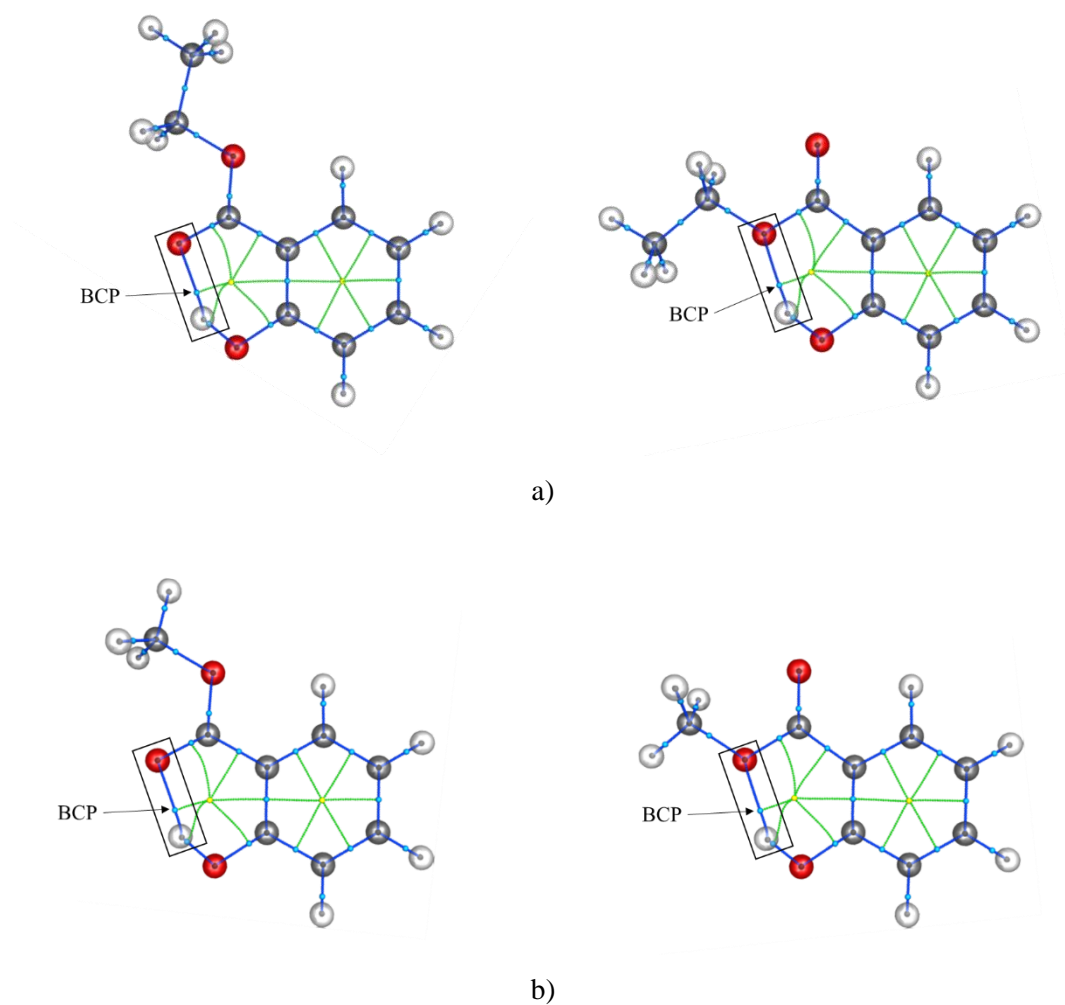
4ABE	$415.8 \pm 1.7$	$106.4 \pm 1.2^b$	$309.4 \pm 2.1$	311.9 (2.5)
------	-----------------	-------------------	-----------------	-------------

<sup>a</sup> Los números entre paréntesis son las diferencias:  $-\Delta_f H_m^\circ(\text{g})(\text{Teo}) - (-\Delta_f H_m^\circ(\text{g})(\text{Exp}))$ , en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
<sup>b</sup> Valor calculado como el promedio de los valores obtenidos por efusión de Knudsen y microcalorimetría Calvet.

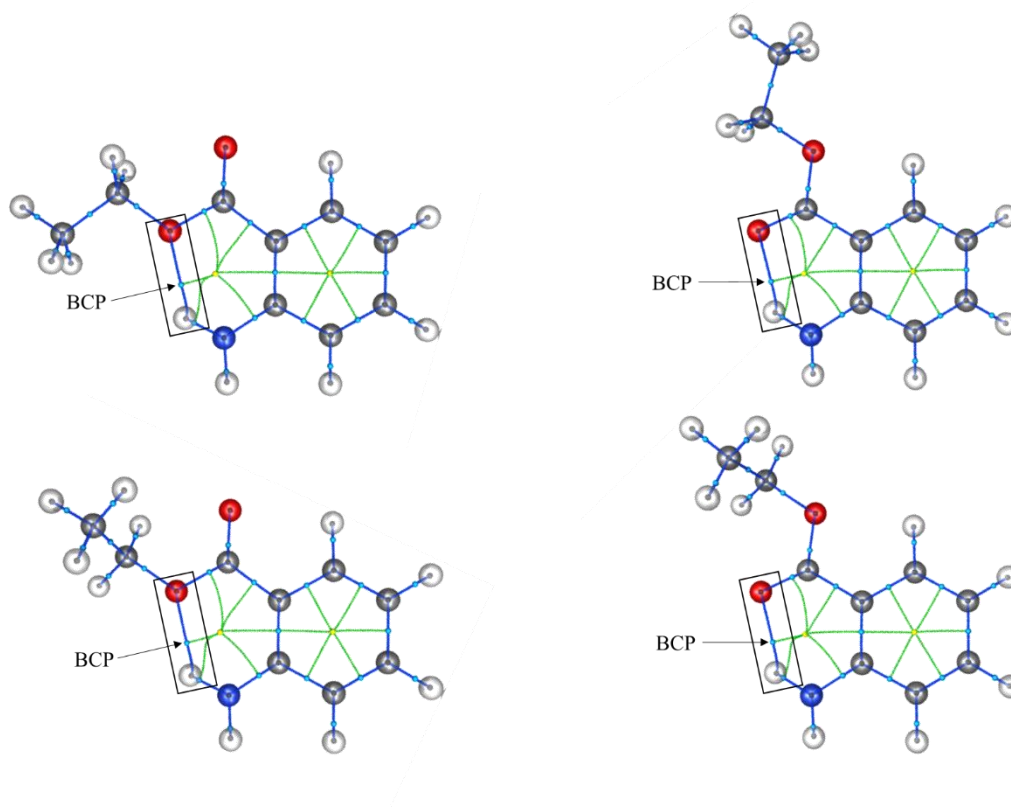


**Figura 5.8.** Representación esquemática de los valores obtenidos de las entalpías de formación en fase gaseosa para los compuestos estudiados en este trabajo.

La existencia de interacciones intramoleculares en las moléculas de estudio fue corroborada mediante un análisis topológico de la densidad electrónica. Este análisis fue realizado por el Dr. Juan Manuel Solano Altamirano del grupo de Fisicoquímica Orgánica Teórica de la BUAP y utilizando el paquete computacional DensToolKit [124]. El resultado de este análisis se muestra en las figuras 5.9 y 5.10. En ellas se presentan las características topológicas de los conformeros más estables, los cuales presentaron un punto crítico de enlace (BCP) entre el hidrógeno de los grupos hidroxilo y amino, respectivamente, con el oxígeno correspondiente en el grupo éster. Los valores de la densidad electrónica evaluados en el BCP están dentro de los parámetros establecidos para que las interacciones se clasifiquen como enlaces de hidrógeno [125].




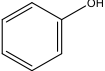
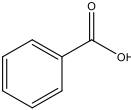
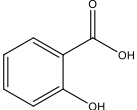
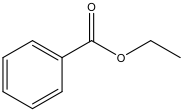
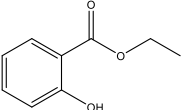
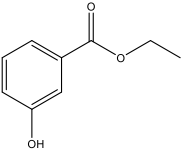
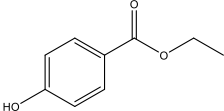
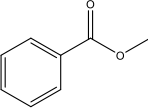
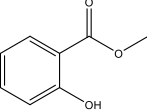
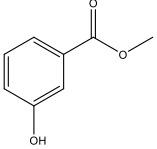
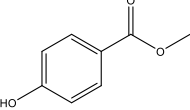
**Figura 5.9.** Características topológicas de los dos conformeros más estables para a) 2HBE y b) 2HBM. Las esferas transparentes representan la vista de átomo clásica, y las esferas de tamaño mediano representan puntos críticos de atractor (negro), de enlace (azul) y de anillo (amarillo). Las líneas (compuestas por las esferas más pequeñas) representan las trayectorias de gradiente de enlace (azul oscuro) y anillo (verde). Los enlaces de hidrógeno están encerrados dentro de recuadros negros, y sus puntos críticos de enlace asociados están etiquetados como BCP.



**Figura 5.10.** Características topológicas de los cuatro conformeros más estables para 2ABE. La simbología tiene el mismo significado que en la figura 5.8.

La tabla 5.52 muestra las diferencias entálpicas derivadas del intercambio de H por OH (H/OH) en diferentes posiciones ( $n = 2, 3, 4$ ) de una estructura bencénica base ( $C_6H_5-R$ , con  $R = H, COOH, COOCH_2CH_3$  o  $COOCH_3$ ). Los incrementos entálpicos mostrados en esta tabla se asocian con la introducción de un grupo  $-OH$  en las posiciones 2, 3 y 4 del anillo bencénico. Se puede ver que los isómeros sustituidos en posición 2 tienen un incremento de estabilización de  $\approx 23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en relación con los isómeros sustituidos en posiciones 3 y 4. Este aumento de la estabilización puede atribuirse al enlace de hidrógeno intramolecular presente en los isómeros 2HBE y 2HBM. Este mismo patrón de diferencias entálpicas y estabilización ha sido observado en trabajos anteriores para los isómeros de n-hidroxibenzaldehídos y ácidos n-hidroxibenzoicos [127-129]. La contribución energética de la introducción de un grupo  $-OH$  a un anillo aromático está entre  $-180$  a  $-200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Tabla 5.52.** Incrementos entálpicos en fase gaseosa ( $\Delta\Delta H$ ) para el intercambio H/OH en el anillo bencénico, a  $T = 298.15$  K.



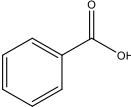
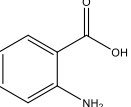
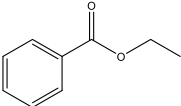
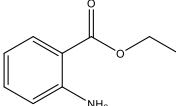
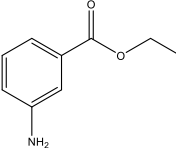
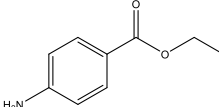
Derivados del benceno	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Derivados del fenol	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta\Delta H}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
	$82.6 \pm 0.7$ [5]		$-96.4 \pm 0.9$ [5]	$-179.0 \pm 1.1$
	$-294.0 \pm 2.2$ [5]		$-495.8 \pm 1.4$ [127]	$-201.8 \pm 2.6$
	$-306.57 \pm 0.97$ [126]		$-507.9 \pm 2.9^a$	$-201.3 \pm 3.1$
			$-484.7 \pm 3.2^a$	$-178.1 \pm 3.3$
			$-494.7 \pm 2.8^a$	$-188.1 \pm 3.0$
	$-273.45 \pm 0.77$ [126]		$-476.1 \pm 2.8^a$	$-202.7 \pm 2.9$
			$-452.6 \pm 2.7^a$	$-179.2 \pm 2.8$
			$-454.3 \pm 4.2^a$	$-180.9 \pm 4.3$

<sup>a</sup> Valores determinados en este trabajo.

De manera análoga a los compuestos HBEs y HBMs, en la tabla 5.53 se muestran las diferencias entálpicas derivadas del intercambio de H por NH<sub>2</sub> (H/NH<sub>2</sub>) en diferentes posiciones (n = 2, 3, 4) de una estructura bencénica base (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-R, con R = H, COOH, o COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Los incrementos entálpicos mostrados en la tabla 5.53 se asocian con la introducción de un grupo -NH<sub>2</sub> en las posiciones 2, 3 y 4 del anillo bencénico.

Se puede ver que el isómero sustituido en posición 2 presenta un incremento de estabilización mayor en relación con los isómeros sustituidos en posiciones 3 y 4. Este aumento de la estabilización se atribuye al enlace de hidrógeno intramolecular presente en el isómero 2ABE, el cual fue corroborado mediante el análisis de la densidad electrónica (figura 5.10).

**Tabla 5.53.** Incrementos entálpicos en fase gaseosa ( $\Delta\Delta H$ ) para el intercambio H/NH<sub>2</sub> en el anillo bencénico, a  $T = 298.15$  K.


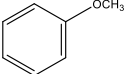
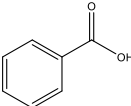
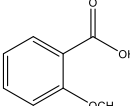
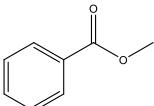
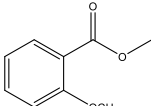
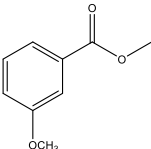
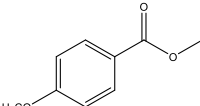
Derivados del benceno	$\frac{\Delta_f H_m^\circ (g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	Derivados de la anilina	$\frac{\Delta_f H_m^\circ (g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta\Delta H}{kJ \cdot mol^{-1}}$
	$82.6 \pm 0.7$ [5]		$87.1 \pm 1.1$ [5]	$4.5 \pm 1.3$
	$-294.0 \pm 2.2$ [5]		$-296.0 \pm 1.3$ [5]	$-2.0 \pm 2.6$
	$-306.57 \pm 0.97$ [126]		$-317.0 \pm 3.6^a$	$-10.4 \pm 3.7$
			$-304.9 \pm 3.7^a$	$1.7 \pm 3.8$
			$-309.4 \pm 2.1^a$	$-2.8 \pm 2.3$

<sup>a</sup> Valores determinados en este trabajo.

En las tablas 5.54 y 5.55 se muestran las variaciones entálpicas asociadas con el intercambio de un hidrógeno por un grupo metoxi (H/OCH<sub>3</sub>) y por un grupo nitro (H/NO<sub>2</sub>), respectivamente, en las diferentes posiciones (n = 2, 3, 4) del anillo aromático base (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-R, con R = H, COOH, o COOCH<sub>3</sub>).



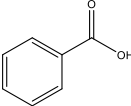
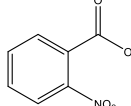
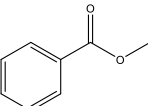
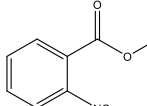
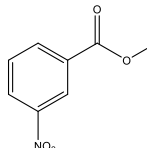
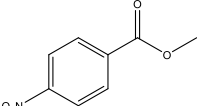
En estos compuestos, a diferencia de los HBEs, HBMs y ABEs, el incremento de estabilización es mayor en los isómeros sustituidos en posición 3 y 4, en comparación con el isómero sustituido en la posición 2. Este incremento es de  $\approx 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para los MBMs y de  $\approx 26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para los NBMs. Esta disminución de la estabilización en los isómeros sustituidos en posición 2 (2MBM y 2NBM) puede atribuirse al impedimento estérico y repulsión electrónica entre los grupos funcionales de estas moléculas.

**Tabla 5.54.** Incrementos entálpicos en fase gaseosa ( $\Delta\Delta H$ ) para el intercambio H/OCH<sub>3</sub> en el anillo bencénico, a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

Derivados del benceno	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	Derivados del metoxibenceno	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta\Delta H}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
	$82.6 \pm 0.7$ [5]		$-67.9 \pm 0.8$ [5]	$-150.5 \pm 1.1$
	$-294.0 \pm 2.2$ [5]		$-433.8 \pm 1.2$ [130]	$-139.8 \pm 2.5$
	$-273.45 \pm 0.77$ [126]		$-418.3 \pm 3.6^a$	$-144.9 \pm 3.7$
			$-438.2^a$	$-164.8$
			$-437.7 \pm 2.8^a$	$-164.3 \pm 2.9$

<sup>a</sup> Valores determinados en este trabajo.

**Tabla 5.55.** Incrementos entálpicos en fase gaseosa ( $\Delta\Delta H$ ) para el intercambio H/NO<sub>2</sub> en el anillo bencénico, a  $T = 298.15$  K.

Derivados del benceno	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Derivados del nitrobenceno	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta\Delta H}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
	$82.6 \pm 0.7$ [5]		$67.5 \pm 0.5$ [5]	$-15.1 \pm 0.9$
	$-294.0 \pm 2.2$ [5]		$-279.8 \pm 0.9$ [131]	$14.2 \pm 2.4$
	$-273.45 \pm 0.77$ [126]		$-263.1 \pm 3.0^a$	$10.4 \pm 3.1$
			$-289.4 \pm 1.8^a$	$-16.0 \pm 2.0$
			$-289.1 \pm 1.5^a$	$-15.7 \pm 1.7$

<sup>a</sup> Valores determinados en este trabajo.

Se puede ver en estas tablas (5.52 a 5.55) que la contribución energética para intercambiar un átomo de hidrógeno del anillo aromático es diez veces mayor cuando el sustituyente presenta un átomo de oxígeno (HBEs, HBMs, MBMs) en comparación al caso cuando el sustituyente presenta un átomo de nitrógeno (ABEs, NBMs). Esto se debe a que la fuerza del enlace C–O es mayor en comparación con la fuerza del enlace C–N [50].

Las entalpías de formación en fase gaseosa dependen de la energía intrínseca de las moléculas; es decir, de las energías de los enlaces y de las interacciones intramoleculares. Por tanto, aquella molécula que presente los enlaces y las interacciones intramoleculares más fuertes será la que libere mayor energía en su reacción de formación. Esto explica porque el compuesto 2HBE es el que tiene la entalpía de formación en fase gaseosa más negativa.

## CONCLUSIONES

- Se determinaron experimentalmente las entalpías de formación, en fase condensada y en fase gaseosa, así como las entalpías de cambio de fase, de seis compuestos derivados del benzoato etilo y ocho derivados del benzoato de metilo, con incertidumbres bajas.
- Los compuestos que presentan las entalpías de sublimación más grandes son aquellos que están sustituidos con grupos  $-\text{OH}$  y  $-\text{NH}_2$ , debido a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares.
- Los valores de las entalpías de formación en fase condensada son más negativos conforme el sustituyente se aleja del grupo éster, por tanto, para cada familia de isómeros, aquel sustituido en posición 4 será el que libere mayor energía en su reacción de formación en fase condensada.
- En fase gaseosa, los compuestos sustituidos en la posición 2 con grupos  $-\text{OH}$  y  $-\text{NH}_2$ , presentan la menor entalpía de formación de cada serie de isómeros. Esto se atribuye a la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares, lo cual estabiliza a la molécula en comparación con sus isómeros. La formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares fue corroborada mediante el análisis topológico de la densidad electrónica. Los compuestos sustituidos en la posición 2 con grupos  $-\text{OCH}_3$  y  $-\text{NO}_2$ , serán los menos estables de cada familia de isómeros, debido al impedimento estérico en estas moléculas.
- Los valores de las entalpías de formación en fase gaseosa determinados en este trabajo muestran la siguiente tendencia:  $\Delta_f H^\circ(\text{HBEs}) < \Delta_f H^\circ(\text{HBMs}) < \Delta_f H^\circ(\text{MBMs}) < \Delta_f H^\circ(\text{ABEs}) < \Delta_f H^\circ(\text{NBMs})$ .
- La contribución energética asociada con el intercambio de un átomo de hidrógeno del anillo bencénico por un grupo funcional hidroxilo o metoxi ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ) es diez veces mayor en comparación al caso cuando se intercambia un grupo funcional amino o nitro ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ). Esto debido a que la fuerza del enlace  $\text{C}-\text{O}$  es mayor con respecto al enlace  $\text{C}-\text{N}$ .
- Los resultados experimentales de las entalpías de formación en fase gaseosa están en excelente concordancia con los resultados obtenidos por métodos computacionales. Con ello, se propone un valor para la entalpía de formación en fase gaseosa de  $438.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para el compuesto 3-metoxibenzoato de metilo, el cual no fue estudiado experimentalmente.

## Apéndice I

Los valores de las capacidades caloríficas molares estándar, a presión constante, de la fase gaseosa a diferentes temperaturas, para los compuestos estudiados mediante microcalorimetría Calvet se muestran en la tabla A1. Estos valores fueron determinados por el método computacional B3LYP/6-31G(d) y ajustados por un factor de escala de  $0.960 \pm 0.022$  [94]. Las expresiones de las capacidades caloríficas mencionadas se muestran en las ecuaciones (A1) a (A4).

**Tabla A1.** Capacidades caloríficas molares estándar, a presión constante, de los compuestos estudiados en estado gaseoso, para diferentes temperaturas, determinadas por el método computacional B3LYP/6-31G(d); factor de escala  $0.960 \pm 0.022$ .

$T / K$	$C_p^{\circ}(g) / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$			
	2NBM	2ABE	3ABE	4ABE
200.00	137.66	139.36	141.24	141.16
250.00	162.24	167.57	168.97	169.05
298.15	186.12	194.80	195.85	195.98
300.00	187.03	195.83	196.88	197.00
350.00	211.09	223.22	224.01	224.11
400.00	233.68	248.96	249.55	249.62
450.00	254.40	272.62	273.05	273.10
500.00	273.12	294.09	294.40	294.42
550.00	289.93	313.46	313.67	313.68
600.00	304.98	330.91	331.05	331.05

### 2-nitrobenzoato de metilo:

$$C_{p,m}^{\circ}(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -4.19774 \times 10^{-7} (T / K)^3 + 1.97304 \times 10^{-4} (T / K)^2 + 4.78754 \times 10^{-1} (T / K) + 37.1229, \quad (r^2 = 0.99998) \quad (A1)$$

### 2-aminobenzoato de etilo:

$$C_{p,m}^{\circ}(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -4.28524 \times 10^{-7} (T / K)^3 + 1.71443 \times 10^{-4} (T / K)^2 + 5.64553 \times 10^{-1} (T / K) + 22.7595, \quad (r^2 = 0.99998) \quad (A2)$$

### 3-aminobenzoato de etilo:

$$C_{p,m}^{\circ}(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -4.50982 \times 10^{-7} (T / K)^3 + 2.090023 \times 10^{-4} (T / K)^2 + 5.41834 \times 10^{-1} (T / K) + 27.8852, \quad (r^2 = 0.99998) \quad (A3)$$

### 4-aminobenzoato de etilo:

$$C_{p,m}^{\circ}(g) / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = -4.26962 \times 10^{-7} (T / K)^3 + 1.77233 \times 10^{-4} (T / K)^2 + 5.54952 \times 10^{-1} (T / K) + 26.2425, \quad (r^2 = 0.99998) \quad (A4)$$



**Bibliografia**

- [1] J. A. Martinho Simões, M. A. V. Ribeiro da Silva, in *Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates*, (Ed. M. E. Minas da Piedade), NATO ASI Series C, Kluwer: Dordrecht, (1999) Ch. 1.
- [2] M. V. Roux, 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.
- [3] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic compounds*, Academic Press Inc. London, (1970).
- [4] The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11 (1982) Suppl. 2.
- [5] J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds Vol I, Thermodynamics Research Center, Data Series*, College Station, Texas, (1994).
- [6] W. E. Acree, Jr., J. S. Chickos, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 45 (2016) 033101.
- [7] W. E. Acree, Jr., J. S. Chickos, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 46 (2017) 013104.
- [8] <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [9] M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (2010) 373-374.
- [10] M. D. M. C. Ribeiro da Silva, N. R. M. Araújo, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 1372-1376.
- [11] R. M. Borges dos Santos, J. A. Martinho Simões, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 27 (1998) 707.
- [12] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, M. S. Miranda, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 8816-8820.
- [13] M. A. R. Matos, M. S. Miranda, V. M. F. Morais, *Struct. Chem.* 15 (2004) 103-116.
- [14] M. A. V. Ribeiro da Silva, A. I. M. C. Lobo Ferreira, *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (2010) 447-455.
- [15] M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. V. Gonçalves, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 472-477.
- [16] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4862-4867.
- [17] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 53 (2012) 100-107.
- [18] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 160-168.
- [19] A. R. R. P. Almeida, A. F. G. Cunha, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.* 78 (2014) 43-57.
- [20] A. R. R. P. Almeida, M. J. S. Monte, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 1012-1020.
- [21] C. P. Neidig, H. Burrell, *Drug Cosmetic Indust.* 54 (1944) 408-410.
- [22] T. R. Aalto, M. C. Firman, N. E. Rigler, *J. Am. Pharm. Assoc.* 42 (1953) 449-457.
- [23] M. G. Soni, S. L. Taylor, N. A. Greenberg, G. A. Burdock, *Food Chem. Toxicol.* 40 (2002) 1335-1373.

- [24] A. Lapczynski, D. McGinty, L. Jones, S. Bhatia, C. S. Letizia, A. M. Api, *Food Chem. Toxicol.* 45 (2007) S397-S401.
- [25] R. S. Tavares, F. C. Martins, P. J. Oliveira, J. Ramalho-Santos, F. P. Peixoto, *Reprod. Toxicol.* 27 (2009) 1-7.
- [26] R. L. Gupta, L. A. Bijul, *Pestic. Res. J.* 24 (2012) 82-90.
- [27] P. E. J. Groenewegen, P. Breeuwer, J. M. L. M. van Helvoort, A. A. M. Langenhoff, F. P. de Vries, J. A. M. de Bont, *J. Gen. Microbiol.* 138 (1992) 1599-1605.
- [28] Y-H. Kim, W. Song, J-S. Kim, L. Jiao, K. Lee, N-C Ha, *Appl. Environ. Microbiol.* 81 (2015) 5266-5277.
- [29] L. Moio, P. X. Etievant, *Am. J. Enol. Vitic.* 46 (1995) 392-398.
- [30] J. R. Mason, M. A. Adams, L. Clark, *J. Wildl. Manage.* 53 (1989) 55-64.
- [31] K. A. Wayson, H. Downes, R. K. Lynn, N. Gerber, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 198 (1976) 695-708.
- [32] D. T. H. M. Sijm, J. Bol, W. Seinen, A. Opperhuizen, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 25 (1993) 102-109.
- [33] K. M. Carter, C. M. Woodley, R. S. Brown, *Rev. Fish Biol. Fisheries* 21 (2011) 51-59.
- [34] N. T. Popovic, I. Strunjak-Perovic, R. Coz-Rakovac, J. Barisic, M. Jadan, A. P. Berakovic, R. S. Klobucar, *J. Appl. Ichthyol.* (2012) 1-12.
- [35] Tomado de <https://www.drugs.com/mtm/benzocaine-topical.html#WEUD2iR4dlAjjuA.99> (consultado el 31-07-2018).
- [36] Tomado de <https://www.fda.gov/Drugs/DrugSafety/ucm608265.htm> (consultado el 31-07-2018).
- [37] M. Gil, A. Haïdour, J. L. Ramos, *Biodegradation* 11 (2000) 49-53.
- [38] E. Popovski, K. Mladenovska, A. P. Panovska, *Molbank M712* (2011) 1-4.
- [39] S. Rapior, S. Breheret, T. Talou, Y. Péliissier, J. M. Bessière, *Mycologia* 94 (2002) 373-376.
- [40] L. Ceballos, J. A. Pino, C. E. Quijano-Celis, A. Dago, *J. Food Qual.* 33 (2010) 507-528.
- [41] R. Perriot, K. Breme, U. J. Meierhenrich, E. Carenini, G. Ferrando, N. Baldovini, *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 1844-1849.
- [42] H. Le Chatelier, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 104 (1887) 1443; *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallog.* 10 (1887) 204.
- [43] P. J. Haines, M. Reading, F. W. Wilburn, in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 1, Principles and Practice*, (Ed. M. E. Brown), Elsevier, Amsterdam, (1998) Ch. 5.
- [44] R. C. Mackenzie, *Thermochim. Acta* 73 (1984) 307-367.
- [45] J. A. Martinho Simões, M. E. Minas da Piedade, *Molecular Energetics*, Oxford University Press, (2008).
- [46] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger and H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag, (2003).

- [47] R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. P. Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres, *Thermochim. Acta*, 331 (1999) 93-204.
- [48] C. Plato, A. R. Glasgow, *Anal. Chem.* 41 (1969) 330-336.
- [49] M. E. Brown, *J. Chem. Edu.* 56 (1979) 310-313.
- [50] P. A. Rock, *Chemical Thermodynamics*, University Science Books, (1983) 55-56.
- [51] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry. A molecular approach*, University Science Books, (1997) 783.
- [52] R. S. Berry, S. A. Rice, J. Ross, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2<sup>a</sup> ed. (2000) 388-389.
- [53] M. J. O'Neill, *Anal. Chem.* 38 (1966) 1331-1336.
- [54] J. L. McNaughton, C. T. Mortimer, *Calorimetría Diferencial de Barrido*, Perkin Elmer Corporation Norwalk, Connecticut, Serie 2, 10 (1975).
- [55] M. E. Minas da Piedade, in *Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates*, (Ed. M. E. Minas da Piedade), NATO ASI Series C, Kluwer: Dordrecht, (1999) Ch. 2.
- [56] W. Zielenkiewicz, in *Calorimetry* (Ed. P. Gierycz), Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences, Warszawa, (2005).
- [57] R. B. Kemp, in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 1, Principles and Practice, (Ed. M. E. Brown), Elsevier, Amsterdam, (1998) Ch. 14.
- [58] E. J. Prosen, in *Experimental Thermochemistry*, (Ed. F. D. Rossini), Interscience, New York, (1956) Ch. 6.
- [59] A. J. Head, W. D. Good, in *Combustion Calorimetry*, (Eds. S. Sunner and M. Mansson), Pergamon Press, Oxford, (1979) Ch. 9.
- [60] J. Coops, R. S. Jessup, K. van Nes, in *Experimental Thermochemistry*, (Ed. F. D. Rossini), Interscience, New York, (1956) Ch. 3.
- [61] National Institute of Standards and Technology, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid (Calorimetric Standard), (2007) 1-4.
- [62] H. Flores, P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 1019-1024.
- [63] Informe de calibración KM0013-07 KGLM metrología, Puebla, Pue. (2007).
- [64] I. Wadso, *Science Tools*, 13 (1966) 33-39.
- [65] W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, in *Experimental Thermochemistry*, (Ed. F. D. Rossini), Interscience, New York, (1956) Ch. 5.
- [66] W. D. Good, J. L. Lacina, J. P. McCollough, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5589-5591.
- [67] H. A. Gundry, D. Harrop, A. J. Head, G. B. Lewis, *J. Chem. Thermodyn.* 1 (1969) 321-332.
- [68] J. Bickerton, G. Pilcher, G. Al-Takhin, *J. Chem. Thermodyn.* 16 (1984) 373-378.
- [69] M. D. M. C. Ribeiro da Silva, L. M. N. B. F. Santos, A. L. R. Silva, O. Fernandes, W. E. Acree, *J. Chem. Thermodyn.* 35 (2003) 1093-1100.
- [70] V. L. S. Freitas, Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad de Oporto (2011).

- [71] L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, J. Therm. Anal. Calorim. 89 (2007) 175-180.
- [72] W. D. Good, N. K. Smith, J. Chem. Eng. Data 14 (1969) 102-106.
- [73] S.P. Verevkin, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 1069-1079.
- [74] J. Mentado, H. Flores, P. Amador, J. Chem. Thermodyn. 40 (2008) 1106-1109.
- [75] H.A. Skinner, A. Snelson, Trans Faraday Soc. 56 (1960) 1776-83.
- [76] H. Flores, J. Mentado, E. A. Camarillo, A. Ximello, P. Amador, Struct. Chem. 24 (2013) 2083-2088.
- [77] C.E. Vanderzee, M. Månsson, S. Sunner, J. Chem. Thermodyn. 4 (1972) 533-540.
- [78] A. Rojas, A. Valdés, J. Chem. Thermodyn. 35 (2003) 1309-1319.
- [79] S. Sunner, in Combustion Calorimetry, (Eds. S. Sunner and M. Mansson), Pergamon Press, New York, (1979) Ch. 2.
- [80] I. N. Levine, Fisicoquímica, Mc Graw Hill, 5ª ed. 1 (2004) Ch. 5.
- [81] E. W. Washburn, J. Res. Natl. Bur. Stand. 10 (1933) 525-558.
- [82] E. J. Prosen, National Bureau of Standards, Report No. 1119.
- [83] W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, J. Phys. Chem. 56 (1954) 152-162.
- [84] J. D. Cox, D. D. Wagman, in: V. A. Mendvedev (Ed.), CODATA Key values for thermodynamics, Hemisphere, New York, (1989).
- [85] M. Knudsen, Ann. Phys. 28 (1909) 75-130.
- [86] M. Knudsen, Ann. Phys. 28 (1909) 999-1016.
- [87] M. Knudsen, Ann. Phys. 29 (1909) 179-193.
- [88] M. Knudsen, Ann. Phys. 34 (1911) 593-656.
- [89] M. J. S. Monte, in Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates, (Ed. M. E. Minas da Piedade), NATO ASI Series C, Kluwer: Dordrecht, (1999) Ch. 9.
- [90] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, J. Chem. Thermodyn. 38 (2006) 778-787.
- [91] P. Clausing, Ann. Phys. 12 (1932) 961-989.
- [92] M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, M. A. R. Matos, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 419-423.
- [93] J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman, Struct. Chem. 4 (1993) 271-278.
- [94] Tomado de <http://cccbdb.nist.gov/vibscale2.asp?method=8&basis=1> (consultado el 12-06-2017).
- [95] A. Ximello, H. Flores, A. Rojas, E. A. Camarillo, M. P. Amador, J. Chem. Thermodyn. 79 (2014) 33-40.
- [96] F. Ramos, H. Flores, A. Rojas, J. M. Hernández-Pérez, E. A. Camarillo, M. P. Amador, J. Chem. Thermodyn. 97 (2016) 297-306.
- [97] D. M. Price, M. Hawkins, Thermochim. Acta 315 (1998) 19-24.
- [98] D. M. Price, Thermochim. Acta 367-368 (2001) 253-262.
- [99] K. Chatterjee, A. Hazra, D. Dollimore, K.S. Alexander, Eur. J. Pharm. Biopharm. 54 (2002) 171-180.

- [100] M. Martínez-Herrera, M. Campos, L. A. Torres, A. Rojas, *Thermochim. Acta* 622 (2015) 72-81.
- [101] T. Sánchez-Bulás, O. Cruz-Vásquez, J. Hernández-Obregón, A. Rojas, *Thermochim. Acta* 650 (2017) 123-133.
- [102] H. Félix, M. L. Ramírez, R. A. Sánchez, S. P. Hernández, *Thermochim. Acta* 514 (2011) 37-43.
- [103] M. T. Vieyra-Eusebio, A. Rojas, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 5008-5018.
- [104] S. P. Verevkin, R. V. Ralys, D. H. Zaitsau, V. N. Emelyanenko, C. Schick, *Thermochim. Acta* 538 (2012) 55-62.
- [105] I. Langmuir, *Phys. Rev.* 2 (1913) 329-342.
- [106] N. Pieterse, W. W. Focke, *Thermochim. Acta* 406 (2003) 191-198.
- [107] F. Ramos, J. M. Ledo, H. Flores, E. A. Camarillo, J. Carvente, M. P. Amador, *Thermochim. Acta* 655 (2017) 181-193.
- [108] A. Tian, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 33 (1923) 427.
- [109] E. Calvet, *C. R. Acad. Science (Paris)* 226 (1948) 1702.
- [110] E. Calvet, in *Experimental Thermochemistry*, (Ed. F. D. Rossini), Interscience, New York, (1956) Ch. 12.
- [111] E. Calvet, in *Experimental Thermochemistry*, (Ed. H. A. Skinner), Interscience, New York, (1962) Ch. 17.
- [112] F. A. Adedeji, D. L. S. Brown, J. A. Connor, M. L. Leung, I. M. Paz-Andrade, H. A. Skinner, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 221-228.
- [113] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, L. M. P. F. Amaral, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 565-74.
- [114] L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, O. O. P. Fernandes, M. A. V. Ribeiro da Silva, *Thermochim. Acta*, 415 (2004) 15-20.
- [115] Setof Setaram, Version 3.20, (1992).
- [116] D. R. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, (1969).
- [117] G. Olofsson, in *Combustion Calorimetry*, (Eds. S. Sunner and M. Mansson), Pergamon Press, Oxford, (1979) Ch. 6.
- [118] B.N. Taylor, C.E. Kuyatt, *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*, NIST Technical Note 1297, 1994 Edition.
- [119] P.R. Bevington, D.K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 3rd ed. McGraw-Hill Higher Education, New York, 2003.
- [120] D. E. Lynch, I. McClenaghan, *Acta Cryst.* E58 (2002) o708-o709.
- [121] L-F. Jin, F-P. Xiao, *Acta Cryst.* E61 (2005) o1237-o1238.
- [122] H. Wu, M-H. Xie, P. Zou, Y-L. Liu, Y-J. He, *Acta Cryst.* E65 (2009) o3096.

- [123] A. R. R. P. Almeida, V. L. S. Freitas, J. I. S. Campos, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, J. Chem. Thermodyn. 128 (2019) 45-54.
- [124] J. M. Solano-Altamirano, J. M. Hernández-Pérez, Comput. Phys. Commun. 196 (2015) 362-371.
- [125] U. Koch, P. L. A. Popelier, J. Phys. Chem. 99 (1995) 9747-9754.
- [126] W. V. Steele, R. D. Chirico, A. B. Cowell, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, J. Chem. Eng. Data 47 (2002) 667-688.
- [127] R. Sabbah, T. H. D. Le, Can. J. Chem. 71 (1993) 1378-1383.
- [128] M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. V. Gonçalves, M. J. S. Monte, J. Chem. Thermodyn. 42 (2010) 472-477.
- [129] M. D. M. C. Ribeiro da Silva, N. R. M. Araújo, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 1372-1376.
- [130] M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, J. Chem. Thermodyn. 10 (1978) 661-665.
- [131] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, M. C. P. O. Marques, N. F. T. G. Vieira, J. Chem. Thermodyn. 31 (1999) 1429-1441.