



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de química-Instituto de ciencias
posgrado en ciencias químicas

Termoquímica de derivados de metilfenol clorados

Tesis presentada
Para obtener el grado de:
Maestro en ciencias Químicas

Área
Fisicoquímica

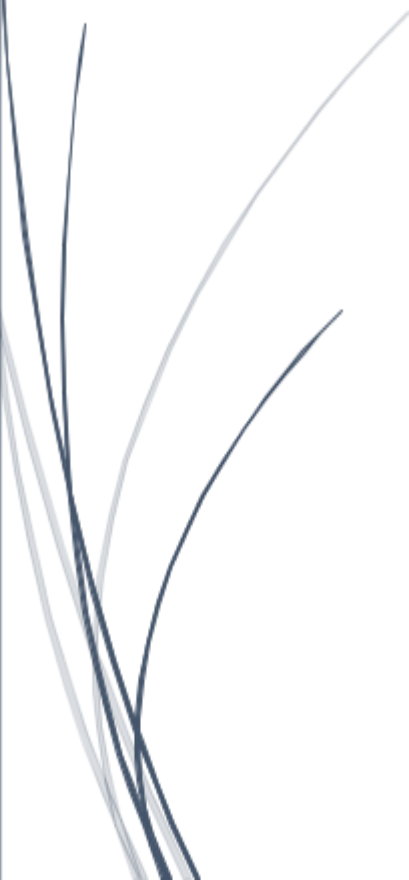
Presenta
Quim. Jaime Carvente Merino

Director de tesis
Dr. Henoc Flores Segura

ASESOR de tesis
Dra. Elsa Adriana Camarillo Jiménez

H. Puebla de Z.

Marzo 2019



~~J.M.S~~



El trabajo de investigación presentado en esta tesis fue desarrollado en el Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, bajo la dirección del Dr. Henoc Flores Segura, con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de una beca con número 461841.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del programa IV. Investigación y Posgrado. Apoyar a los programas de posgrado para lograr su incorporación al Padrón Nacional de Calidad. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2017-2021.

Los resultados obtenidos en este trabajo han sido presentados en los siguientes congresos:

XXII SIMPOSIO INTERNO DEL POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS efectuado del 6 al 10 de noviembre de 2017 en el centro de Química del ICUAP de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Puebla.

3^{er} COLOQUIO NACIONAL DE CALORIMETRÍA, ANÁLISIS TÉRMICO Y TERMOQUÍMICA efectuado del 11 al 23 de abril de 2018 en la Universidad del Mar campus Puerto Ángel. Puerto Ángel Pochutla, Oaxaca.

XXIII SIMPOSIO INTERNO DEL POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS efectuado del 15 al 19 de octubre de 2018 en el Centro de Química del ICUAP de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Puebla

6° ENCUENTRO INTERNO CON LA CALORIMETRÍA efectuado el 26 de noviembre de 2018 en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Puebla.

INDICE

1	<u>INTRODUCCIÓN</u>	1
2	<u>OBJETIVOS</u>	5
2.1	<u>Objetivo general</u>	5
2.2	<u>Objetivos específicos:</u>	5
3	<u>ANTECEDENTES</u>	6
3.1	<u>Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)</u>	6
3.1.1	<u>Determinación de fracción molar, entalpía de fusión y temperatura de fusión</u>	11
3.1.2	<u>Determinación de la capacidad calorífica</u>	13
3.2	<u>Análisis Termogravimétrico</u>	15
3.2.1	<u>Determinación de entalpías de vaporización y sublimación por termogravimetría</u>	16
3.3	<u>Calorimetría de combustión</u>	19
3.3.1	<u>Calorímetro de combustión de bomba rotatoria</u>	22
3.3.2	<u>Calibración del calorímetro de combustión</u>	24
3.3.3	<u>Cálculo del incremento de temperatura</u>	26
3.3.4	<u>Determinación de la energía de combustión estándar</u>	28
3.3.5	<u>Entalpía de formación molar estándar</u>	33
4	<u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	34
4.1	<u>Calorimetría Diferencial de Barrido</u>	34
4.1.1	<u>Determinación de fracción molar, entalpía y temperatura de fusión</u>	34
4.1.2	<u>Determinación de capacidades caloríficas</u>	37
4.2	<u>Análisis termogravimétrico</u>	39
4.3	<u>Calorimetría de combustión</u>	41
4.3.1	<u>Preparación de las soluciones calorimétricas</u>	41

4.3.2	<u>Experimentos de combustión</u>	43
5	<u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	47
5.1	<u>Calorimetría diferencial de barrido</u>	47
5.2	<u>Calorimetría de combustión</u>	53
5.3	<u>Determinación de las entalpías de vaporización</u>	61
5.4	<u>Entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa</u>	66
6	<u>CONCLUSIONES</u>	69
7	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	72

1 INTRODUCCIÓN

Los fundamentos de la fisicoquímica pertenecen a los campos de la física y de la química. Al principio, estas ramas de la ciencia se desarrollaron con cierta independencia, pero en el siglo XIX se encontró que los descubrimientos hechos en la física tenían coincidencias y aplicaciones importantes en la química, y de allí surgió la necesidad de establecer un campo que tratase de la aplicación de las leyes físicas a los fenómenos químicos. Fue esta necesidad la que impulsó a W. Ostwald, van't Hoff y Arrhenius a organizar y sistematizar los temas que hoy comprende la fisicoquímica y a fundar el *Zeitschrift für Physikalische Chemie* en el año 1881. Actualmente se considera que esta revista inauguró la fisicoquímica como rama de la química. Hasta el momento, la fisicoquímica ha sido fundamental en el desarrollo e interpretación de las técnicas modernas empleadas para la determinación de la estructura y las propiedades de la materia.

Una de las manifestaciones más fundamentales de la naturaleza es la energía que acompaña a todos los cambios y transformaciones de la materia; todos los procesos comprenden alguna absorción, emisión o redistribución de la energía. La forma más común en que ésta aparece es el calor. Junto al calor se produce energía mecánica, energía eléctrica, energía radiante o energía química, tan diferentes y diversas a primera vista, sin embargo, están ligadas íntimamente entre sí, y bajo ciertas condiciones se efectúa la conversión de una en otra. La ciencia que se encarga de estudiar estos fenómenos es la termodinámica. La termodinámica es una ciencia que estudia las relaciones entre las diferentes propiedades de equilibrio (o cercano a él) de un sistema y los cambios que experimentan las propiedades de equilibrio durante los procesos. Sus leyes (que son aplicables a todos los fenómenos naturales) se cumplen rigurosamente ya que están basadas en la conducta de los sistemas macroscópicos. El inmenso valor práctico de la termodinámica radica en que sistematiza la información que se obtiene en experimentos efectuados con sistemas y permite conseguir conclusiones sin más

experimentación acerca de otros aspectos de los mismos sistemas y acerca de aspectos parecidos de otros sistemas [1].

La aplicación de las leyes de la termodinámica en la química dio origen a la termoquímica. Esta se define como “el estudio del calor producido o requerido por las reacciones químicas” [2]. El uso de calor en lugar de la palabra energía, un término más general, sugiere inmediatamente una asociación estrecha entre la termoquímica y la calorimetría, la técnica experimental más antigua para investigar la termodinámica de las reacciones químicas.

La calorimetría ha sido conocida durante bastante tiempo como una técnica muy eficaz en las ciencias naturales. Como bien se sabe, la cantidad de energía química cambia durante una reacción debido a la modificación del número y/o la naturaleza de los enlaces en una sustancia química. Durante este proceso, la cantidad de energía que se absorbe o se desprende está definida perfectamente y solo es necesario un equipo de medición adecuado para poder cuantificar la cantidad de energía involucrada en el proceso.

Uno de los objetivos de una investigación termoquímica es obtener propiedades energéticas de diversos compuestos, que se puedan relacionar con su estructura molecular. El conocimiento de las propiedades termoquímicas es de importancia fundamental para las demandas del desarrollo cada vez mayor de la ciencia y la tecnología. Estos datos son trascendentales en la comprensión de las propiedades estructurales de los compuestos; el conocimiento de esta información permite tener un panorama más amplio sobre los enlaces químicos o interacciones presentes en la molécula, y en algunos casos es posible predecir la reactividad de los compuestos. Por ejemplo, las entalpías de sublimación, vaporización o

¹[] R. Chang. Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas. McGraw Hill: México (2008).

²[] P. W. Atkins, J. de Paula. Physical Chemistry (8th ed.). Oxford University Press: Oxford, 2006.

fusión, las cuales están relacionadas con la presencia de interacciones intermoleculares, son propiedades relevantes en el ámbito de la física y la química. Incluso son utilizadas ampliamente en campos más aplicados como la industria química, las ciencias médicas y biológicas, la bioquímica, química ambiental, etc. Esto implica la necesidad de un gran banco de datos termodinámicos confiables.

Los datos termoquímicos y termofísicos existentes en la literatura han sido recopilados en bases de datos especializados, como las tablas NBS (National Bureau of Standards) [3], las recopilaciones realizadas por Pedley [4] y por Acree y Chickos [5,6] o, en una más una amplia extensión, la base de datos del NIST (National Institute of Standards and Technology) [7]. Actualmente, existe un gran número de compuestos cuyos datos termoquímicos son conocidos, sin embargo aún son muy escasos para las necesidades reales.

Con el fin de contribuir a mejorar la situación, el laboratorio de Termoquímica de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla se ha dado a la tarea de obtener propiedades energéticas de una gran gama de nuevos compuestos orgánicos.

Mediante el uso de la calorimetría de combustión es posible determinar el cambio de energía debido al proceso de combustión del compuesto ($\Delta_c u^\circ$, $\Delta_c \bar{u}^\circ$). Posteriormente,

³[] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, 11, Supplement no. 2.

⁴[] J.B. Pedley, Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas (1994).

⁵[] W.E. Acree, J.S. Chickos, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 39 (2010), 043101.

⁶[] W.E. Acree, J.S. Chickos, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 32 (2003), 519.

⁷[] Libro del Web de Química del NIST (2019, enero 18) <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

haciendo uso de las ecuaciones de la Termodinámica, estos valores permiten el cálculo de las entalpías molares de formación estándar ($\Delta_f H_m^\circ$) en fase condensada correspondientes. Para la determinación experimental de la entalpía de transición de fase se hace uso de técnicas como calorimetría diferencia de barrido (DSC) y termogravimetría (TG).

En este trabajo se estudian algunos derivados clorados fenólicos. Estos derivados tienen un interés práctico considerable porque algunos de ellos tienen propiedades antioxidantes que están directamente relacionadas con la energética del enlace O-H. En particular, los clorofenoles son ampliamente utilizados como conservadores de madera, pesticidas, solventes, antisépticos [8 - 13]. Sin embargo, al estar involucrados en la producción a gran escala, los compuestos clorofenólicos son considerados ecotóxicos peligrosos y pueden constituir una amenaza al medio ambiente. Muchos de ellos están dentro de la lista de contaminantes prioritarios de la agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de América [14]. A pesar de la gran presencia de estos compuestos en la vida cotidiana, los datos de sus propiedades termoquímicas son todavía muy escasos [15]. En la tabla 1 se muestra el nombre y la fórmula molecular de los compuestos a estudiar en este trabajo.

⁸[] M. Czaplicka, *Sci. Total Environ* 322 (2004), 21.

⁹[] E. O. Igbinosa, E. E. Odjadjare, V. N. Chigor, I. H. Igbinosa, A. O. Emoghene, F. O. Ekhaise, N. O. Igiehon, O. G. Idemudia, *Sci. World*, 2013 (2013), 11.

¹⁰[] B. O. Opeolu, O. S. Fatoki, J. Odendaal, *Int. J. Phys. Sci.* 5 (2010), 576.

¹¹[] T. Faludi, A. Vasanits, G. Zaray, I. Molnar, *Microchem J.* 118 (2015), 45.

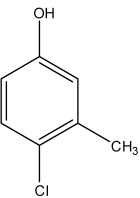
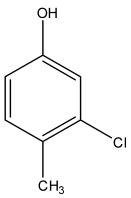
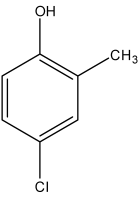
¹²[] T. Heberer, H. J. Stan, *Anal. Chim. Acta* 341 (1997), 21.

¹³[] P. de Morais, T. Stoichev, M. C. P. Basto, M. Vasconcelos, *Talanta* 89 (2012), 1.

¹⁴[] US EPA, Priority Pollutant List (2019, febrero 19) <http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>

¹⁵[] S. W. Slayden, J. F. Liebman, *Thermochemistry of Phenols and Related Arenols*. In *The Chemistry of Phenols*; Wiley: Chichester, (2003).

Tabla 1. Nombre y fórmula molecular de los compuestos estudiados.

Nombre	Estructura	CAS
4-cloro-3-metilfenol (4Cl3MF)		59-50-7
3-cloro-4-metilfenol (3Cl4MF)		615-62-3
4-cloro-2-metilfenol (4Cl2MF)		6640-27-3

Dada la importancia de este tipo de compuestos, es deseable el conocimiento de sus propiedades, particularmente las que estén relacionadas con su reactividad y estabilidad, para entender mejor su comportamiento. Por esa razón se plantearon los siguientes objetivos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Llevar a cabo un estudio termoquímico de algunos isómeros del clorometilfenol: 4-cloro-3-metilfenol, 4-cloro-2-metilfenol, 3-cloro-4-metilfenol; usando técnicas calorimétricas tales como la calorimetría diferencial de barrido, calorimetría de combustión y termogravimetría, con el fin de relacionar sus propiedades termoquímicas con su estructura molecular.

2.2 Objetivos específicos:

- ✓ Determinar la capacidad calorífica (C_p), entalpía de fusión ($\Delta_{\text{fus}}H$ $\Delta_{\text{fus}}H$), temperatura de fusión (T_f T_f) y fracción molar (x) de cada uno de los compuestos usando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- ✓ Implementar en el laboratorio de termoquímica de la BUAP una metodología para la obtención de energías de combustión de compuestos con cloro.
- ✓ Determinar experimentalmente, mediante un calorímetro isoperibólico de bomba rotatoria las energías de combustión específica estándar ($\Delta_c u^\circ$ $\Delta_c u^\circ$) de los compuestos de estudio.
- ✓ Calcular la energía molar estándar de combustión ($\Delta_c U^\circ$ $\Delta_c U^\circ$), entalpía molar estándar de combustión ($\Delta_c H^\circ$ $\Delta_c H^\circ$) y entalpía de formación molar estándar ($\Delta_f H^\circ$ $\Delta_f H^\circ$) en fase sólida, usando los valores obtenidos experimentalmente.
- ✓ Determinar experimentalmente la entalpía de sublimación $\Delta_{\text{sub}}H$ de cada uno de los compuestos usando termogravimetría.

- ✓ Calcular la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa a 298.15 K de cada uno de los compuestos de estudio, a partir de los valores obtenidos experimentalmente.

3 ANTECEDENTES

El análisis térmico se ha definido como "un grupo de técnicas en las que una propiedad física de una sustancia y / o sus productos de reacción se mide como una función de la temperatura, mientras que la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada" [16]. Dado que todos los materiales responden de alguna manera a los cambios de temperatura, el análisis térmico se ha aplicado en casi todos los campos de la ciencia, con un fuerte énfasis en la solución de problemas en la ciencia de materiales e ingeniería, así como en la investigación en general. El análisis térmico es aplicable siempre que el interés principal sea determinar el efecto del calor sobre un material, aunque las técnicas también se pueden utilizar como un medio de exploración de un sistema para obtener otros tipos de información.

3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la técnica térmica más utilizada y proporciona un método rápido y fácil de usar para obtener una gran cantidad de información sobre un material. Ha encontrado uso en muchas aplicaciones, incluyendo polímeros y plásticos, alimentos y productos farmacéuticos, vidrios y cerámicas, proteínas y materiales de ciencias de la vida. Los calorímetros diferenciales de barrido modernos están diseñados para determinar las entalpías de varios procesos, midiendo el flujo de calor diferencial requerido para mantener una muestra del material y una referencia inerte a la misma temperatura.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica en la que la diferencia en el suministro de energía en una sustancia y un material de referencia se mide en función de la temperatura, mientras que la sustancia y el material de referencia se someten a un programa de temperatura controlada. La calorimetría diferencial de barrido se clasifica dependiendo de los

¹⁶[] H. Günzler, A. Williams, Handbook of Analytical Techniques, Wiley-VCH: Weinheim, (2001).

métodos de medición utilizados, en DSC de compensación de potencia y DSC de flujo de calor.

La característica principal de ambos tipos de DSC es su sistema de medición, en donde la señal medida es proporcional a una velocidad de flujo de calor Φ y no a un potencial como es el caso en la mayoría de los calorímetros clásicos. Esto se ve reflejado en una mejor resolución en las curvas $\Phi(t)$ permitiendo una observación mejor de los fenómenos físicos y químicos que se presentan durante los experimentos. Debido a que la velocidad de flujo de calor se mide directamente, esto permite a la técnica ofrecer un mayor número de herramientas para la resolución de problemas que surgen en muchos campos de aplicación [17].

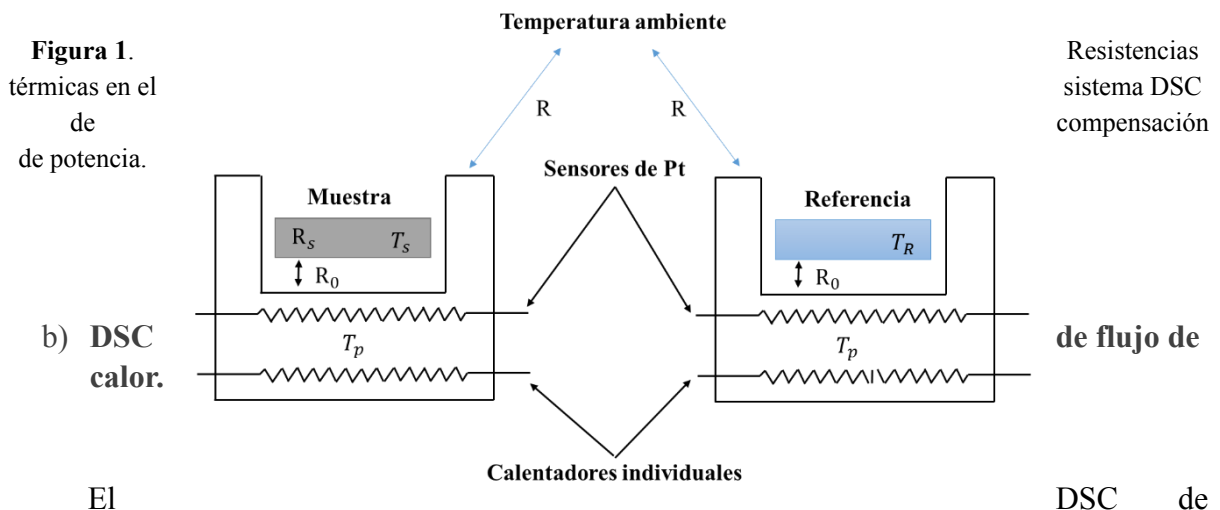
a) **DSC de compensación de potencia**

En los equipos de compensación de potencia, la muestra y la referencia se calientan mediante elementos calefactores individuales. Esto hace posible emplear el principio de “balance nulo” de temperatura. Hay que tener en cuenta que este sistema está dividido en dos portaceldas individuales (figura 1). En cada uno de los portaceldas existen dos resistencias de calentamiento, una de éstas controla la temperatura media (T_p), de forma que la temperatura T_p de la muestra y de la referencia aumenten a una velocidad predeterminada. La segunda resistencia de calentamiento tiene como función asegurar que si se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a una reacción exotérmica o endotérmica en la muestra en donde la señal producida es proporcional a la diferencia del calor de entrada a la muestra y a la referencia, dH/dt), se modifique la potencia de entrada a fin de anular esta diferencia. En esto consiste el principio de “balance nulo” de temperatura [18]. De este modo,

¹⁷[] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammershem, Differential Scanning Calorimetry, Springer: Germany, (2003)

¹⁸[] J. L. McNaughton, C. T. Mortimer. Calorimetría diferencial de barrido. Perkin Elmer Corporation Norwalk, Connecticut, Serie 2, 10 (1975).

las temperaturas de los portamuestras se mantienen iguales mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora.



El DSC de flujo de calor mide la velocidad de flujo de calor entre una muestra y una referencia cuando ambas están en un ambiente controlado. En este tipo de equipos el intercambio de calor se mide con una resistencia térmica a través de un circuito de conducción de calor bien definido. La señal medida es una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (la cual permanece constante siempre y cuando no exista un proceso químico o físico en la muestra) en donde se determina la intensidad de intercambio, y la velocidad de flujo de calor Φ resultante es proporcional a la diferencia de temperatura.

En este trabajo se utilizaron dos equipos de DSC: el modelo 8000 de Perkin Elmer de compensación de potencia y el modelo Q2000 de TA Instruments de flujo de calor. El DSC de flujo de calor cuenta con un sistema de medición de tipo torre (figura 2), el cual presenta una

característica principal: el flujo de calor esencialmente circula desde el fondo del horno a través de la chaqueta de dos cilindros con pared delgada a la parte superior de ellos. Estos dos cilindros sirven como soporte de la muestra y la referencia. En este arreglo, el horno es más pequeño, provocando que el tiempo de respuesta térmica sea mucho menor, lo que permite velocidades de calentamiento y enfriamiento más rápidas, y frecuencias más altas en el método de temperatura modulada.

Además de la temperatura de la muestra y de la referencia, la temperatura de apoyo en el centro de la placa inferior T_0 se mide en este dispositivo. Con estos datos es posible determinar las cantidades adicionales que son esenciales para el rendimiento del DSC y para corregir la influencia de la inercia térmica. La base teórica de esta tecnología es conocida como Tzero DSC.

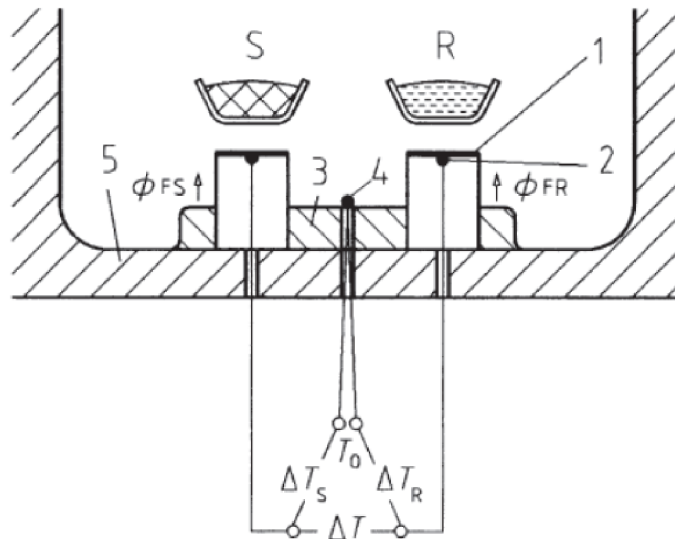


Figura 2. DSC de flujo de calor con sistema de medición tipo torre (TA Instruments).

1. Plataforma elevada para la muestra y la referencia, 2. Área del termopar 3. Estructura, 4. Termopar, 5. Horno, S muestra, R referencia, ΔT diferencia de temperatura de la plataforma, T_0 Temperatura del horno.

Independientemente del tipo de DSC utilizado, existen detalles que deben ser considerados. La muestra se coloca en un crisol que puede estar herméticamente cerrado o no. Los crisoles están constituidos por materiales con conductividad térmica elevada, siendo el aluminio el metal más utilizado. La referencia consiste normalmente en un crisol vacío,

idéntico al que contiene la muestra. Durante los experimentos, se hace pasar un flujo constante de un gas inerte (por ejemplo, helio, argón o nitrógeno) para evitar alguna reacción no deseada.

Es esencial para la obtención de los datos experimentales examinar y verificar todos los parámetros experimentales. La calidad de los datos obtenidos, con inexactitudes que varía entre 1% y 10%, depende fundamentalmente de los procedimientos de operación y de calibración [19-21]. La calibración es un requisito fundamental para todos los estudios termoanalíticos. Esto implica el establecimiento de una relación cuantitativa bien definida entre el valor de una cantidad indicada por el instrumento de medición y el valor verdadero.

Con el fin de asegurar la precisión y repetitividad de los datos obtenidos durante el experimento, el sistema debe ser calibrado, y posteriormente probado en las condiciones en las cuales se van a llevar a cabo los experimentos.

Durante la calibración se debe considerar que las condiciones experimentales para las medidas de calibración y la muestra deberían diferir lo menos posible; no solo la cantidad de energía a medir debe ser similar, sino también el entorno, la cinética del experimento y el intervalo de temperatura.

La calibración de un calorímetro diferencial de barrido consiste en determinar una constante de calibración, mediante el uso de materiales de referencia como los que se muestran en la tabla 2 [22]. Para calcular dicha constante se emplea la ecuación 1. La constante depende principalmente de la geometría y conductividad térmica del portamuestras, de la

¹⁹[] G.W.H. Hohne, *J. Thermal Anal.* 37 (1991), 1987.

²⁰[] M.J. Richardson, in: *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods, Vol. 2, Recommended Measurement Techniques and Practices*, (Eds. K.D. Maglic, A. Cecaairliyan and V.E. Peletsky), Plenum Press: New York (1992).

²¹[] J. E. Callanan, S. A. Sullivan, *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986), 2584.

²²[] R. Sabbah, An Xu-Wu, J. S. Chickos, M. L. Planas, M. V. Roux, L. A. Torres, *Thermochim. Acta* 331 (1999), 93.

atmósfera del horno calorimétrico, de la temperatura y presión bajo las cuales se lleva a cabo el experimento [23].

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

Donde A_c es el área bajo la curva del termograma obtenido de un barrido experimental de un material de referencia, n es la cantidad de sustancia del material estándar, $\Delta_{fus}H$ es la entalpía de fusión del material de referencia y k es la constante de calibración.

Tabla 2. Materiales estándar utilizados en la calibración de un DSC.

<i>Material estándar</i>	$\frac{M}{\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{T_{fus}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{fus}h}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}}$	<i>Clasificación</i>
Indio	114.82	429.75	28.60	Primario
Estaño	118.71	505.08	60.40	Primario
Zinc	65.39	692.68	107.40	Secundario
Galio	69.72	302.91	79.90	Secundario
Aluminio	26.98	933.47	398.10	Secundario

La elección del material de referencia depende del intervalo de temperatura de trabajo. Estos materiales han sido sometidos a pruebas de alta precisión y presentan ciertas características: deben estar fácilmente disponibles con alta pureza, deben ser estables termodinámicamente, no ser volátiles y fisiológicamente inocuos. Tampoco deben reaccionar con el material del crisol o gas de purga además, el material de calibración debe presentar una transición de fase bien definida, una velocidad de transición alta, y no debe depender del tamaño de grano, tamaño de partícula o forma.

3.1.1 Determinación de fracción molar, entalpía de fusión y temperatura de fusión

²³[] W. W. M. Wendlandt, Thermal Analysis 3rd Ed., Wiley-Interscience: Ney York (1986).

El propósito de la determinación de la pureza es la prevención o reducción de errores relacionados con el cálculo de las propiedades físicas y el comportamiento químico de una sustancia. Como es bien sabido, una pequeña cantidad de una impureza particular puede tener una influencia importante en el resultado de una medición o en una reacción, aunque en algunos casos el efecto de cantidades aún mayores de otras impurezas puede ser insignificante. Esto implica que una muestra puede ser considerada como 'pura' cuando cumpla con las especificaciones definidas que se han elaborado teniendo en cuenta el propósito para el que se utilizará la muestra.

Una muestra es lo suficientemente pura cuando la cantidad de cada una de las impurezas que pueden interferir con el propósito específico para el cual se requiere la muestra es tan baja que su efecto combinado es insignificante dentro de los límites de precisión deseados [24].

La determinación de la pureza por DSC se basa en el hecho de que la impureza disminuye la temperatura de fusión de un sistema eutéctico. Si se analiza un sistema formado por el componente 1 que es el disolvente y el componente 2 como la impureza; el cálculo del descenso de la temperatura de fusión se basa en la expresión de la fracción molar del soluto (impureza) en el equilibrio a la temperatura de fusión, el cual se expresa como la ecuación 2

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

Donde $\Delta_{\text{fus}}H$ es la entalpía de fusión molar estándar del disolvente puro, considerándola independiente de la temperatura sobre el intervalo de trabajo, R es la constante universal de los gases y T_0 es la temperatura de congelación del disolvente puro.

A la temperatura única $T=T_0$, la fracción molar de la impureza está dada por:

$$x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left[\frac{T_0 - T_f}{T_0 T_f} \right] \quad (3).$$

²⁴[] W. M. Smit, The characterization of the Chemical Purity of organic Compounds. (Edit. by L. A. K. Staveley), Butterworths: London, 1971.

Si $T_0 - T_f T_0 - T_f$ es pequeño entonces se considera que $T \approx T_0$, así que $T_0 T_f T_0 T_f \approx T_0^2$ y la ecuación (3) se puede expresar como en (4).

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

Esta ecuación se conoce como ecuación de van't Hoff [25], y se aplica solo a muestras con niveles de impureza bajos ($x_2 < 0.03$), es decir, en el extremo de la curva del líquido, PQ, del diagrama de fases eutéctico simple, que se muestra en la figura 3.

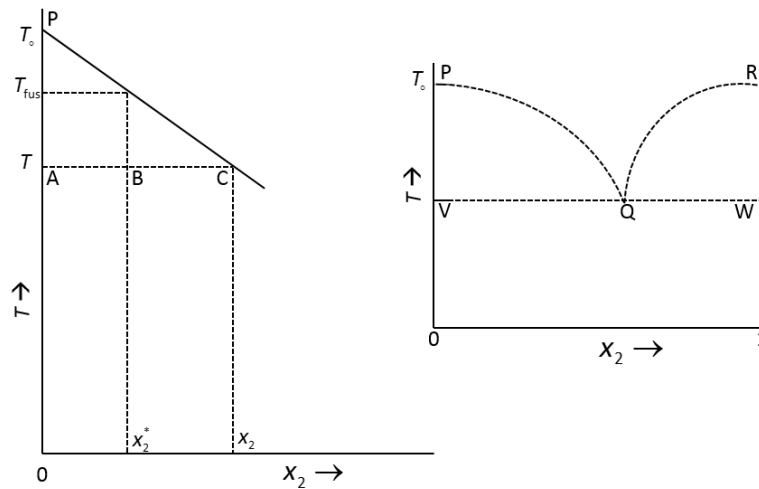


Figura 3. Región de baja concentración de un diagrama de fases eutéctico simple.

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, $x_2 > x_2^*$. Asumiendo un segmento inicial lineal de la curva de líquido, PQ, y usando la ecuación 4 se obtiene la ecuación 5

²⁵[] M. E. Brown, *J. Chem. Educ.* 56 (1979), 310.

$$F = \frac{x_2^*}{x_2} = \frac{T_o - T_f}{T_o - T} = \frac{x_2^* R T_o^2}{\Delta_{\text{fus}} H (T_o - T)} \quad (5),$$

Reordenando los términos

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{R T_{\text{fus}}^{*2} x_2}{\Delta_{\text{fus}} H} \frac{1}{F} \quad (6).$$

Como la fracción fundida (F) puede ser determinada a varias temperaturas, si se grafica la temperatura de fusión contra $1/F$ se obtiene una línea recta, siempre que $\Delta_{\text{fus}} H$ sea independiente de la temperatura. Conociendo la entalpía de fusión, la temperatura de fusión de la sustancia pura y la pendiente (m) de la recta se puede determinar la pureza de la sustancia.

$$x_2 = \frac{m \cdot \Delta_{\text{fus}} H}{R \cdot T_o^2} \quad (7)$$

3.1.2 Determinación de la capacidad calorífica

El calor intercambiado entre un sistema y sus alrededores puede ponerse de manifiesto de dos maneras. En el primer caso, cambia la temperatura del sistema, pero su estado físico y químico no se ve afectado por la interacción energética. En el segundo, se modifica el estado físico y/o químico del sistema, pero la temperatura permanece constante.

Para un determinado cambio de estado en un sistema que sufre un cambio definido de temperatura dT , el calor transferido desde el entorno puede tener diferentes valores, puesto que depende de la trayectoria del cambio de estado. La capacidad calorífica se define como la energía en forma de calor necesaria para incrementar la temperatura de una sustancia en una cantidad diferencial [26]. La capacidad calorífica media de un sistema en el intervalo de

²⁶[] D. A. McQuarrie, J. D. Simon. Physical chemistry: a molecular approach. University Science Books (1998).

temperatura T_1 a T_2 es igual a la cantidad de calor intercambiada (Q) dividida por el incremento de temperatura; esto es:

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T} \quad (8).$$

Cuando Q como ΔT se hacen infinitamente pequeños, el límite al que tiende el cociente $Q/\Delta T$ define la capacidad calorífica del sistema a una temperatura dada, es decir,

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (9).$$

Como la cantidad de energía en forma de calor transferido depende del tipo de proceso, se definen a su vez la capacidad calorífica a presión y a volumen constante:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (10),$$

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v \quad (11).$$

Donde δQ y δT son el calor añadido al sistema y la variación de la temperatura del mismo en un proceso infinitesimal a presión y volumen constante respectivamente. Entre más pequeño sea el cambio de temperatura provocado al suministrar energía en forma de calor, mayor será su capacidad calorífica. La capacidad calorífica es una de las propiedades más importantes de los materiales, ya que el conocimiento de ésta como una función de la temperatura es la base para determinar muchas cantidades termodinámicas.

Se han desarrollado varios métodos para la determinación de la capacidad calorífica a presión constante por la técnica DSC. Por ejemplo, el procedimiento clásico de los tres pasos, el método absoluto de los dos pasos, el método discontinuo y el método de la temperatura modulada [17]. En este trabajo experimental se emplea el método absoluto de los dos pasos.

En este método se realiza una calibración en energía y una calibración en temperatura usando como material de referencia zafiro sintético ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de alta pureza. Con esta calibración se determina un factor de calibración que depende de la temperatura, $K_\Phi(T)$. Una vez que se conoce el valor del factor de calibración se realizan dos barridos:

1. **Línea base:** se colocan en el portaceldas de muestra y de referencia dos celdas de aluminio vacías, se inicia el método de calentamiento y se registra el flujo de energía en forma de calor de la línea base Φ_0 .

2. **Línea de muestra:** en la celda de muestra se coloca una cantidad del compuesto a analizar, mientras que la celda de referencia se mantiene vacía. Se repite el calentamiento bajo las mismas condiciones que en la línea base, y el equipo registra el flujo de energía en forma de calor Φ_{muestra} .

La capacidad calorífica puede ser determinada entonces por la ecuación 12:

$$c_{p,\text{muestra}} = \frac{K_\Phi(T) \cdot (\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0)}{\beta \cdot m_{\text{muestra}}} \quad (12),$$

Donde Φ_0 es el flujo de calor de la línea base; Φ_{muestra} es el flujo de calor de la muestra, β es la velocidad media de calentamiento y m_{muestra} es la masa de la muestra empleada en el experimento.

3.2 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental en la que la masa de una muestra se mide como una función de la temperatura o del tiempo. La muestra se calienta,

comúnmente, a una velocidad de calentamiento constante (medición dinámica) o mantenido a una temperatura constante (medición isotérmica), aunque también puede ser sometido a programas de temperatura no lineales. Otro factor importante a considerar en los experimentos de termogravimetría es la atmósfera a utilizar. Esta puede ser reactiva, oxidante o inerte. La termogravimetría es una de las técnicas más poderosas de análisis térmico desde el punto de vista cuantitativo, razón por la cual se emplea a menudo en combinación con otras medidas.

Actualmente, la termogravimetría es una técnica utilizada ampliamente para determinar las entalpías de vaporización y sublimación de diversos tipos de compuestos, tales como, compuestos orgánicos [27 - 34], metallocenos [35], líquidos iónicos [36], etc., debido a la simplicidad de la técnica, la velocidad con la que se realizan los experimentos y la cantidad pequeña de muestra requerida.

²⁷[] A. Ximello, H. Flores, A. Rojas, E. A. Camarillo, M. P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 79 (2014) 33.

²⁸[] F. Ramos, H. Flores, A. Rojas, J. M. Hernández-Pérez, E. A. Camarillo, M. P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 97 (2016) 297-306

²⁹[] D. M. Price, M. Hawkins, *Thermochim. Acta* 315 (1998) 19.

³⁰[] D. M. Price, *Thermochim. Acta* 367-368 (2001) 253.

³¹[] K. Chatterjee, A. Hazra, D. Dollimore, K.S. Alexander, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 54 (2002) 171.

³²[] M. Martínez-Herrera, M. Campos, L. A. Torres, A. Rojas, *Thermochim. Acta* 622 (2015) 72.

³³[] T. Sánchez-Bulás, O. Cruz-Vásquez, J. Hernández-Obregón, A. Rojas, *Thermochim. Acta* 650 (2017) 123.

³⁴[] H. Félix, M. L. Ramírez, R. A. Sánchez, S. P. Hernández, *Thermochim. Acta* 514 (2011) 37.

³⁵[] M. T. Vieyra-Eusebio, A. Rojas, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 5008.

³⁶[] S. P. Verevkin, R. V. Ralys, D. H. Zaitsau, V. N. Emelyanenko, C. Schick, *Thermochim. Acta* 538 (2012) 55.

Por otro lado, en termoquímica, usualmente se trata con moléculas en fase gaseosa a fin de estudiar la estabilidad intrínseca de ellas, es decir, en ausencia de las interacciones propias de su red cristalina, de las interacciones intermoleculares en fase líquida o debidas a la solvatación. Por lo tanto, la determinación de la entalpía de vaporización o de la entalpía de sublimación es una etapa esencial en el cálculo de la entalpía de formación en fase gaseosa. Además, las entalpías de sublimación y vaporización proporcionan información acerca de las interacciones intermoleculares de la fase cristalina y de la fase líquida, respectivamente. En termogravimetría generalmente se mide la presión de vapor o una propiedad que esté relacionada directamente con ésta y que sea función de la temperatura.

3.2.1 Determinación de entalpías de vaporización y sublimación por termogravimetría

Price y colaboradores [37] desarrollaron una metodología para determinar presiones de vapor y entalpías de cambio de fase utilizando termogravimetría y la ecuación de Langmuir (13). 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.

$$\frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{A} = p\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (13)$$

En donde 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 α es el coeficiente de vaporización.

Podemos expresar la ecuación 13 de la siguiente manera,

³⁷[] D. M. Price, *Thermochim. Acta* 367-368, (2001) 253.

$$p = kv$$

En donde k es una constante de calibración, la cual se determina mediante la medición de la rapidez de pérdida de masa de una sustancia de la cual se conoce perfectamente su presión de vapor en el intervalo de temperatura de interés. El valor del término uv se determina a partir de los valores de dm/dt en el intervalo de temperatura de interés. Después de obtener la constante de calibración es posible determinar las entalpías de vaporización o sublimación de otros compuestos usando la ecuación de Clausius-Clapeyron.

A pesar de la versatilidad del método, ha surgido una controversia con respecto a la determinación de las presiones de vapor por termogravimetría. Verevkin et al., [38] aceptan que el procedimiento sugerido por Price es simple y rápido. Sin embargo, sugieren realizar un estudio extenso sobre el coeficiente de vaporización, ya que su valor cercano a la unidad sólo se obtiene en condiciones de vacío y para compuestos de baja volatilidad.

Pieterse y Focke [39] 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 (14); 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.

$$\frac{dm}{dt} = p \left(\frac{MS}{RT} \right) D \quad (14)$$

La relación de la presión de vapor de una sustancia con la temperatura se describe con la ecuación de Clausius-Clapeyron. Combinando la ecuación de Clausius-Clapeyron integrada

³⁸[] S.P. Verevkin, R.V. Ralys, D.H. Zaitsau, V.N. Emel'yanenko, C. Schick, *Termochim. Acta* 538 (2012) 55.

³⁹[] N. Pieterse, W. W. Focke, *Thermochim. Acta* 406 (2003) 191.

con la ecuación modificada de Langmuir se obtiene la ecuación 15; donde $B = \ln(MSD/R) + \alpha$, incluye los efectos de la difusión y α es la constante de integración de la ecuación.

$$\ln\left(\frac{dm}{dt} \cdot T\right) = B - \frac{\Delta_{cr,l}^E H_m}{RT} \quad (15)$$

La ecuación 15 muestra que la entalpía de cambio de fase se puede determinar a partir de la pendiente de la recta que resulta al 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.

3.3 Calorimetría de combustión

De manera general un calorímetro está formado por tres partes principales: el lugar donde se lleva a cabo la combustión (bomba), la parte donde se transfiere la energía de combustión (fluido térmico) y los alrededores (chaqueta). Aunque existen muchos tipos diferentes de calorímetros, todos ellos representan variaciones de un mismo principio básico. El proceso a estudiar se lleva a cabo dentro de los límites de un espacio más o menos cerrado, que llamaremos calorímetro y se encuentra a una temperatura T_M , y está en contacto térmico con su alrededor, a la que se le conoce como chaqueta y se encuentra a una cierta temperatura T_F . Dependiendo del comportamiento de T_M y T_F (constante, igual o variable), se pueden clasificar de distintas maneras (isotérmico, adiabático, etc.) [40].

La calorimetría de combustión en bomba, en atmósfera de oxígeno, es una técnica que se ha desarrollado para la determinación de entalpías de formación de compuestos sólidos y líquidos [41, 42]. Cuando se empezó a utilizar esta técnica se aplicó a compuestos en cuya estructura existen átomos de carbono, hidrógeno, nitrógeno u oxígeno, desde hidrocarburos alifáticos o cíclicos, hasta derivados heterocíclicos. Con el paso del tiempo, la técnica fue mejorando para poder incluir a derivados que contienen otros elementos, tal es el caso de halógenos y azufre [43, 44].

⁴⁰[] S. M. Sarge, G. W. H. Höhne, W. Hemminger. *Calorimetry: Fundamentals, instrumentation and applications*. Wiley-VCH: Weinheim (2014).

⁴¹[] F.D. Rossini (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1, Interscience: New York (1956).

⁴²[] J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press: London/New York (1970).

⁴³[] P.A.G. O'Hare, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.V. Ribeiro da Silva, *Combustion Calorimetry*, em E.N. Kaufmann (Ed.), *Characterization of Materials*, Vol., John Wiley & Sons: Chicago (2013).

⁴⁴[] J.A. Martinho Simões, M.E. Minas da Piedade (Eds.), *Molecular Energetics –Condensed-Phase Thermochemical Techniques*, Oxford University Press, New York (2008).

Los compuestos que presentan átomos de azufre o de halógenos en su estructura no pueden ser estudiados por calorimetría de combustión de bomba estática, debido a que en la solución final se encontrarían elementos en su estado fundamental y en diferentes estados de oxidación. Además de que ocurren reacciones colaterales que conducen a la presencia de especies de concentración variable y difíciles de cuantificar, con lo cual el estado final del proceso de combustión es difícil de definir. Estos inconvenientes pueden solucionarse haciendo que la solución final de la bomba sea completamente homogénea y que se encuentre en equilibrio con la fase gaseosa, lo cual se logra usando un calorímetro de bomba rotatoria.

Por lo tanto, los compuestos halogenados o azufrados se estudian en una bomba rotatoria. En el estudio de estos compuestos, para definir el estado final rigurosamente, usamos en el interior de la bomba una solución, que después del inicio de la rotación de la bomba, permite lavar las paredes de ésta, conduciendo a una mezcla final homogénea. De este modo, se obtiene una solución ácida de composición cualitativa y cuantitativa conocidas.

Para los compuestos organosulfurados, el estado final del proceso de combustión incluye ácido sulfúrico y una cantidad menos significativa de dióxido de azufre. La única forma de definir rigurosamente el estado final es convertir todo el azufre a ácido sulfúrico. Para esto es necesario la presencia de óxidos de nitrógeno, lo cual se logra llevando la coma con oxígeno sin purgarla. Los óxidos de nitrógeno que se forman durante la combustión catalizan en la oxidación del dióxido de azufre a ácido sulfúrico. El agua colocada en la bomba y la rotación y contribuyen a la obtención de una solución de ácido sulfúrico hidratado de concentración conocida ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$).

Para el caso de los compuestos halogenados, la determinación de las entalpías de combustión mediante la calorimetría de combustión de bomba rotatoria presenta problemas similares que los compuestos organosulfurados. Uno de ellos es que el halógeno puede encontrarse en la solución final en más de un estado de oxidación provocando que el estado final no esté perfectamente definido. En la tabla 3 se muestran las proporciones relativas de halógeno libre y en forma de ácido encontradas en los productos de combustión de compuestos halogenados.

Tabla 3. Producto final de la combustión de compuestos halogenados.

Halógeno libre (X_2) y halogenuro de ácido (HX)

Halógeno	X_2 (%)	HX (%)
Fluor ^[45]	0	100
Cloro ^[46]	15-20	80-85
Bromo ^[47]	90-97	3-10
Iodo ^[48]	100	0

Debido a la diferencia en las propiedades de los productos de la combustión y sus distintos estados de oxidación, el estudio de cada tipo de halógeno presenta problemas únicos.

La combustión de los compuestos de cloro presenta principalmente dos problemas; el establecimiento del estado termodinámico de los productos y la naturaleza corrosiva de algunos productos resultantes del experimento de combustión. Varios investigadores se encargaron de buscar soluciones más o menos satisfactorias para cada uno de los problemas. La definición del estado final fue posible mediante la dirección del proceso de combustión a un estado donde se involucra la reducción a ion cloruro de todo el cloro libre formado. El problema de la corrosión fue solucionado mediante el uso de bombas con recubrimiento de algún material resistente a ésta o un material cuyos productos de corrosión pueda determinarse fácilmente.

⁴⁵[] F. Swarts, *J. Chim. Phys.* 17 (1919), 3.

⁴⁶[] L. Smith, E. Schjanberg, *Svensk Kem. Tidskr.* 43 (1931), 213.

⁴⁷[] L. Smith, S. Sunner, the Svedberg Mem. Vol., Almqvist and Wiksells Botryckeri, Lund: Sweden (1944)

⁴⁸[] K. J. Karlsson, Thesis, University of Lund. Carl Bloms Boktryckeri, Lund, Sweden, 1941.

En 1891 Berthelot y Matignon propusieron un método para la determinación de energías de combustión de compuestos de cloro [49]. Ellos usaron una solución reductora de óxido arsenioso dentro de la bomba para convertir el cloro a ion cloruro. Berthelot y Matignon supusieron que el cloro se redujo completamente después de un periodo de 10 minutos. Sin embargo, Smith [50,51] más tarde utilizó el método y descubrió que la reducción no era completa en ese periodo de tiempo. En consecuencia, los datos de energía de combustión obtenidos con ese método no fueron confiables.

Con el paso del tiempo la técnica fue modificada de tal manera que el estado final sea perfectamente establecido. Smith y Schjanberg [46] usaron un haz de fibra de cuarzo para aumentar el área de superficie de la solución reductora. En la universidad de Oklahoma [52] se substituyó la espiral de cuarzo por un forro de tela de fibra de vidrio grueso y se utilizó una solución de dihidrocloruro de hidracina en lugar del óxido arsenioso. Sin embargo estos métodos no fueron suficientes para conseguir una solución homogénea en equilibrio con la fase gaseosa. Para asegurar la reducción completa de cloro y el equilibrio termodinámico en el estado final del proceso de la bomba, varios investigadores [47,53,54] emplearon calorímetros de bomba en movimiento por medio de los cuales se obtuvieron mejores resultados. Más tarde [55], el primer calorímetro se mejoró para que la agitación del contenido de la bomba fuera completa permitiendo que las determinaciones de energía combustión fueran más exactas.

En un intento por prevenir la corrosión o de establecer los productos de corrosión, se probó con diferentes materiales para la fabricación de las partes internas de la bomba

⁴⁹[] M.P.E. Berthelot, C. Matignon, *Ann. Chim. Phys.* [6s] 23 (1891), 507.

⁵⁰[] L. Smith, *Svensk Kem. Tidskr.* 40 (1928), 297.

⁵¹[] L. Smith, *Sevensk Kem. Tidskr.* 41 (1929), 272.

⁵²[] W. N. Hubbard, J. W. Knowlton, H. M. Huffman, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 396.

⁵³[] L. Smith, L. Bjellerup, S. Kroor, H. Westermark, *Acta Chem. Scand.* 7 (1953), 65.

⁵⁴[] M. M. Popoff, P. K. Schirokich, *Z. Physik. Chem.* A167 (1933), 183.

⁵⁵[] L. Smith, L Bjellerup, *Acta Scand.* 1, (1947), 566.

calorimétrica. Entre ellas se encuentra el cloruro de plata [52, 54], bromuro de plata [50,⁵⁶]; platino [46-49,52,53, 56,⁵⁷] y tántalo [52]. Se observó que para el caso de los haluros de plata el recubrimiento no resultó satisfactorio debido a que reaccionan o absorben algunos de los productos de la reacción de combustión. Aunque el platino es atacado levemente, es idóneo debido a que las correcciones pueden hacerse fácilmente para el efecto térmico de la reacción de corrosión. Se observó que el tántalo no presentaba alguna corrosión significativa en el proceso de combustión, sin embargo, los crisoles de tántalo presentan un problema, ya que este metal se oxida a altas temperaturas.

Independientemente del método utilizado la parte fundamental de cada una de ellas es la definición de los estados inicial y final de los contenidos de la bomba. Las reacciones químicas que ocurren dentro de la bomba son complejas, y para interpretar los resultados se supone un conjunto de reacciones arbitrarias que son consistentes con los estados finales e iniciales reales.

3.3.1 Calorímetro de combustión de bomba rotatoria

En la figura 4 se muestra un diagrama del calorímetro empleado en el presente trabajo. El calorímetro de combustión de bomba rotatoria fue construido en el Cinvestav y calibrado en el laboratorio de termoquímica de la BUAP [⁵⁸]. Este equipo posee características especiales que lo hacen apto para llevar a cabo reacciones de combustión de compuestos que contengan además de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, átomos de azufre o algún halógeno. Éstas

⁵⁶[] E. Schjanberg, Thesis, University of Lund. Berlingska Boktryckeriet, Lund, Sweden, 1934.

⁵⁷[] E. Efring, Thesys, University of Lund. Carl Bloms Boktryckeri, Lund, Sweden, 1938.

⁵⁸[] H. Flores, J. Mentado, P. Amador, L. A. Torres, M. Campos, A. Rojas, *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 756.

características especiales son dos principalmente: la bomba puede rotar sobre un eje horizontal y un eje vertical simultáneamente y cuenta con un recubrimiento interno de platino.

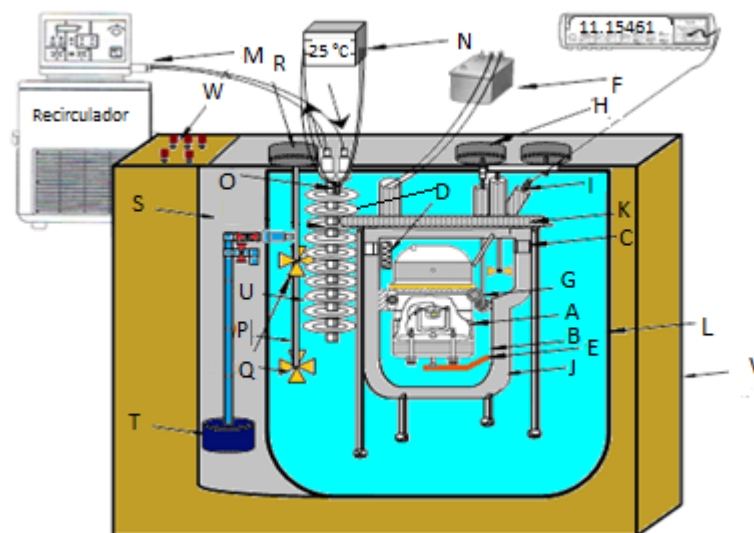


Figura 4. Esquema del calorímetro isoperibólico de combustión de bomba rotatoria. **A.** Bomba de combustión Parr 1004 C; **B.** Cubeta calorimétrica; **C.** Clavijas; **D.** Resistencia; **E.** Placa metálica; **F.** Unidad de ignición; **G.** Cremallera y piñón; **H.** Motor de 15 rpm; **I.** Termistor Hart Scientific 5610; **J.** Chaqueta calorimétrica; **K.** Tapa; **L.** Tina calorimétrica; **M.** Recirculador Lauda RK 20; **N.** Controlador diferencial Hart Scientific 2200; **O.** Termistor Hart Scientific 5642; **P.** Agitador; **Q.** Propelas; **R.** Motor 1550 rpm; **S.** Baño auxiliar; **T.** Bomba; **U.** Serpentín, **V.** Caja de madera; **W.** Tablero de control.

El equipo consta de una bomba tipo 1004 C de Parr Instrument Company de acero inoxidable con un recubrimiento interno de platino que proporciona resistencia frente a condiciones fuertemente ácidas. La bomba tiene un volumen interno de 0.348 dm^3 . En la parte media de la bomba se encuentra una cremallera y un piñón, permiten un giro libre.

La bomba se introduce en forma invertida en una cubeta calorimétrica, ésta contiene la cantidad de agua mínima necesaria para cubrir por completo la bomba, es de acero inoxidable y en su interior contiene un piñón y una palanca de cobre llamada candado, esta última hace contacto con el cabezal de la bomba para cerrar el circuito eléctrico por medio del cual se realiza la descarga eléctrica para iniciar la reacción de combustión.

La cubeta se coloca dentro de una chaqueta calorimétrica, la cual está fija a una caja de madera, de esta forma se aísla al sistema del exterior. La chaqueta contiene agua con agitación constante y su temperatura se mantiene controlada por medio de un recirculador Lauda RK 20. El sistema se cierra con una tapa sobre la cual se encuentran montados un agitador, un calentador constituido por una resistencia eléctrica, y las conexiones necesarias para llevar a cabo la ignición e iniciar la reacción de combustión. El monitoreo de la temperatura se realiza con un termistor Hart Scientific 5610 acoplado a un multímetro digital marca Agilent HP 34420A que realiza las mediciones de resistencia. Los valores de resistencia eléctrica registrados son transformados a valores de temperatura con el uso de una ecuación de calibración. El multímetro se encuentra acoplado a una computadora para el registro y análisis de los datos.

3.3.2 Calibración del calorímetro de combustión

Para garantizar que los resultados que se obtienen posean una exactitud y precisión adecuada es necesario llevar a cabo una calibración antes de iniciar los experimentos de combustión de los compuestos de estudio. Para esto se utiliza algún estándar de energía de combustión perfectamente conocida, que sirve como base para estandarizar y eliminar errores sistemáticos.

En calorimetría de combustión, la calibración consiste en determinar un valor conocido como equivalente energético $\Xi(\text{calor})$, el cual se refiere a la cantidad de calor requerida para incrementar la temperatura del sistema en una cantidad diferencial, sea cualquiera de los factores internos adicionales a la combustión que lo determinen (agitación, fuga térmica), dicho incremento en la temperatura es proporcional al calor transferido:

$$\varepsilon = \frac{Q}{\Delta T_c} \quad (16)$$

Donde ϵ es la constante de calibración, Q es la cantidad de energía en forma de calor y ΔT_c es el aumento de temperatura corregida.

El equivalente de energía del calorímetro de combustión puede ser determinada por dos métodos distintos:

1. Mediante la determinación del aumento de temperatura del sistema causado por la adición de una cantidad de energía eléctrica conocida.
2. Mediante la determinación del aumento de la temperatura producido por la combustión de una cantidad conocida de un estándar calorimétrico.

La sustancia que generalmente se utiliza como material estándar en la calibración es el ácido benzoico estándar (SRM 39j), cuyo valor de energía de combustión específica es $\Delta_c u = -(26434 \pm 3) \text{ J/g}$ [⁵⁹] cuando la muestra se quema bajo las siguientes condiciones:

- La reacción de combustión se hace referencia a $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
- La muestra se quema en una bomba de volumen constante en oxígeno puro a una presión inicial de 30 atm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$
- El número de gramos de muestra quemada es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en dm^3 .
- El número de gramos de agua colocada en la bomba antes de la combustión es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en dm^3 .

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 multiplicándolo por el factor f expresado en la ecuación (17):

⁵⁹[] National Institute of Standards and Technology, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid (Calorimetric Standard), (2007) 1.

$$f = 1 + 10^{-6} \left[200(P - 3.0) + 42 \left(\frac{m_{AB}}{V} - 3 \right) + 30 \left(\frac{m_{H_2O}}{V} - 3 \right) - 45(T - 25) \right] \quad (17)$$

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 (dm^3); T es la temperatura a la cual está referida la reacción ($^{\circ}C$).

Por lo que el equivalente calorimétrico, $\epsilon(\text{calor})$, puede calcularse a partir de la siguiente expresión.

$$\epsilon(\text{calor}) \cdot (-\Delta T_c) = \Delta U_{IBP} - \epsilon^i(\text{cont}) \cdot (T_i - T_h) - \epsilon^f(\text{cont}) \cdot (T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) - \Delta U_{\text{ign}} \quad (18)$$

Donde ΔT_c es el incremento de temperatura corregido; $\epsilon^i(\text{cont})$ y $\epsilon^f(\text{cont})$ 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; $\Delta_{\text{ign}}U$ es la energía asociada al proceso de ignición y $\Delta_{IBP}U$ es la energía asociada al proceso isotérmico de la bomba expresada en la ecuación 19

$$\Delta_{IBP}U = m_{\text{ácido benzoico}} \cdot \Delta_c u_{\text{ácido benzoico}} + m_{\text{algodón}} \cdot \Delta_c u_{\text{algodón}} \quad (19)$$

3.3.3 Cálculo del incremento de temperatura

La reacción de combustión es una reacción exotérmica. La energía liberada en la reacción ocasiona un incremento de la temperatura del agua que rodea a la bomba calorimétrica. La variación de la temperatura es registrada de manera automática con ayuda de un termistor, el cual se encuentra en contacto directo con el interior del calorímetro, el termistor se encuentra conectado a un multímetro el cual está acoplado a una computadora. Al

- Periodo inicial: Segmento **a-b**, en el cual el incremento de la temperatura del calorímetro se debe a la transferencia de calor entre el calorímetro y los alrededores (fuga térmica), a la agitación y al autocalentamiento del termistor.
- Periodo principal: Segmento **b-e**, en donde el incremento de temperatura se debe principalmente a la reacción de combustión que se lleva a cabo en la bomba calorimétrica y a la descarga eléctrica que se adiciona para iniciar la reacción; en este periodo también se encuentran presente los factores mencionados en el periodo inicial.
- Periodo final: Segmento **e-h**, en donde el incremento de temperatura se debe a los mismos factores que en el periodo inicial.

Las líneas horizontales de la parte superior de la curva representan temperaturas características del sistema calorimétrico. La temperatura de la chaqueta es T_j y la temperatura de convergencia. T_∞ es la temperatura que alcanzará el sistema en un tiempo infinito a una velocidad de agitación constante.

Como se mencionó, en el periodo principal el incremento de temperatura se debe principalmente a la reacción de combustión, sin embargo, la fuga térmica, el autocalentamiento del termistor y la agitación también lo afectan. Debido a ello es necesario realizar una corrección de temperatura para encontrar el incremento de temperatura que corresponda exclusivamente a la reacción de combustión. Este incremento de temperatura está dado por:

$$\Delta T_c = T_e - T_b + \Delta T_{\text{corr}} \quad \Delta T_c = T_e - T_b + \Delta T_{\text{corr}} \quad (20)$$

En donde T_b y T_e son las temperaturas inicial y final del periodo principal del termograma y ΔT_{corr} es la corrección de temperatura.

Se han propuesto varios métodos para hacer las correcciones al cambio de temperatura en una curva de combustión, como son métodos numéricos y métodos de extrapolación. El

método que se utiliza para los experimentos calorimétricos que se realizan en el laboratorio de Termoquímica es el método de Regnault – Pfaundler [⁶⁰]

El cálculo exacto del incremento de temperatura corregido en un calorímetro isoperibólico es uno de los factores clave para la precisión en la calorimetría. Un calorímetro está diseñado para tener una resistencia térmica grande y constante, y por lo tanto un gradiente térmico insignificante dentro del recipiente calorimétrico. El recipiente calorimétrico y su entorno, a temperatura constante, podrían ser considerados como un sistema donde el modelo de intercambio de calor físico se simplifica para permitir un cálculo más preciso de la elevación de temperatura corregida.

De acuerdo con Good et al. [⁶¹], la variación de temperatura en un calorímetro de bomba rotatoria, debida al calor generado por la rotación de la bomba, está englobada en las correcciones para los otros efectos térmicos, siempre que la rotación de la bomba se inicie en el instante en que la elevación de temperatura del período principal alcance el 63% de su valor final.

3.3.4 Determinación de la energía de combustión estándar

La energía de combustión estándar de un compuesto se define como la energía necesaria para oxidar completamente una unidad de masa del compuesto con la cantidad

⁶⁰[] I. Wadso, *Science Tools*, 13 (1966) 33.

⁶¹[] W.D. Good, D.W. Scott, G. Waddington, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 1080.

estequiométrica de oxígeno en condiciones estándar y a una temperatura determinada (normalmente a $T = 298.15 \text{ K}$) tanto para reactivos como para productos. El estado estándar de una sustancia pura se define como el estado correspondiente a una presión de $p = 0.1 \text{ MPa}$ y a una temperatura T , donde T es la temperatura de interés y además, si es gas, éste se comporta como un gas ideal [62].

Las propiedades termoquímicas reportadas en la literatura se relacionan con los procesos de combustión idealizados. Sin embargo, cuando la combustión de una sustancia toma lugar en una bomba calorimétrica, la energía involucrada difiere significativamente de la energía para la reacción de combustión bajo condiciones estándar. Esto se debe a que la combustión se lleva a cabo a alta presión (3.04 MPa), en condiciones no isotérmicas y además existen materiales dentro de la bomba susceptibles de sufrir combustión. Este hecho fue enfatizado por Washburn en 1933 en un artículo titulado “*Standard States for Bomb Calorimetry*” [63], donde detalló las correcciones que deben ser aplicadas a los datos de la bomba calorimétrica con el fin de obtener valores de los cambios de la energía interna en forma estándar. Éstas se establecieron originalmente para compuestos con la fórmula $C_aH_bO_c$. Con el paso del tiempo se fueron realizando mejoras y extensiones a los tratamientos para la determinación de la energía estándar de combustión de compuestos que contenían otros elementos; para compuestos con nitrógeno las correcciones fueron hechas por Prosen [64], para compuestos con nitrógeno y/o azufre por Hubbard, Scott y Waddington en 1954 [65] y para compuestos con cloro las correcciones fueron hechas por Smith y Hubbard [66].

⁶²[] J. A. Martinho Simões, M. E. Minas da Piedade, *Molecular Energetics*, Oxford University Press: Oxford (2008).

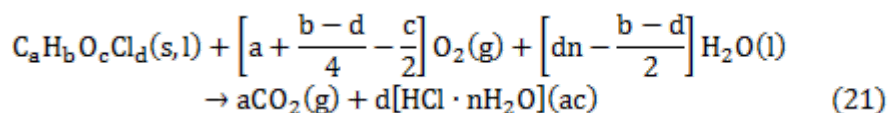
⁶³[] E. W. Washburn, *J. Research Natl. Bur. Standards* 10 (1933), 525.

⁶⁴[] E. J. Prosen, *National Bureau of Standards Report* No. 1119.

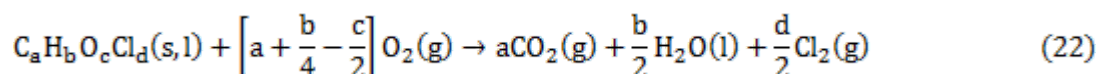
⁶⁵[] W. N. Hubbard, D. W. Scott, and G. Waddington, *J. Phys. Chem. Soc.* 58 (1954), 152.

⁶⁶[] L. Smith, W.N. Hubbard, *Combustion in a Bomb of Organic Chlorine Compounds*, in F.D. Rossini (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1, Interscience: New York (1956).

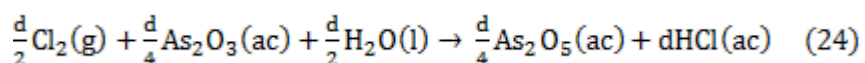
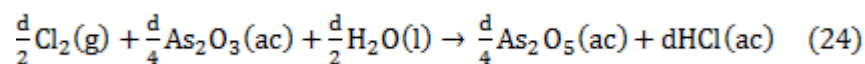
Los métodos diseñados para el estudio de compuestos clorados permiten determinar el cambio energético para la reacción de combustión idealizada la cual se muestra en la ecuación (21)



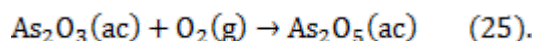
Aunque en realidad, una parte del compuesto de cloro reacciona de acuerdo a la siguiente reacción:



Sin embargo, debido a la presencia de la solución reductora de As_2O_3 el cloro formado por la reacción (22) se reduce luego a ion cloruro

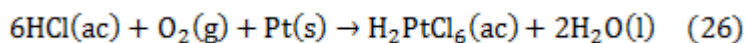


Al sumar la ecuación (22) y (24) se observa que es igual a la suma de la ecuación (21) y $d/4$ veces la siguiente ecuación



Por esta razón es posible considerar que todo el compuesto de cloro reacciona como se muestra en la ecuación (21) y que en el estado final el único compuesto de cloro presente es el ácido clorhídrico, además que todo el óxido arsenioso reacciona de acuerdo a la ecuación (24).

También se toma en cuenta una reacción lateral de corrosión del crisol de platino por el ácido clorhídrico formado durante la combustión.



Finalmente, mediante la aplicación de las correcciones de Washburn, los resultados se reducen a los procesos de combustión idealizada, en el que los reactivos como los productos de la ecuación (21) se encuentran en su estado estándar y a una temperatura de referencia.

Las correcciones de Washburn, que incluyen las contribuciones de Smith y Hubbard consisten de una serie de 100 pasos que involucran el establecimiento de los estados termodinámicos inicial y final, factores energéticos y datos calorimétricos, y las variaciones de la energía interna del proceso de combustión

- La primera parte de las correcciones consiste en especificar y cuantificar las masas y las propiedades físicas del compuesto, así como del material auxiliar que participa en los experimentos de combustión. También se toma en cuenta la solución agregada al inicio del experimento, el volumen de la bomba y la presión de oxígeno dentro de ésta. Para el estado final se especifican las cantidades de ácidos formados, constantes de solubilidad de las especies gaseosas y la presión final de la mezcla gaseosa.
- La segunda parte considera los factores energéticos tales como el equivalente calorimétrico, las capacidades caloríficas de las sustancias, así como la variación de la energía en función de la presión, y datos calorimétricos como la temperatura inicial y final del experimento, el factor de corrección al incremento de la temperatura y la energía de ignición.
- En la parte final de las correcciones se determina la contribución energética de todos los procesos que tienen lugar en el interior de la bomba, tales como las energías de disolución, energías de combustión de materiales auxiliares, así como las variaciones de energía de los procesos trazados para llegar al proceso idealizado correspondiente a la energía de combustión.

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 (figura 6) que permitan obtener el valor deseado.

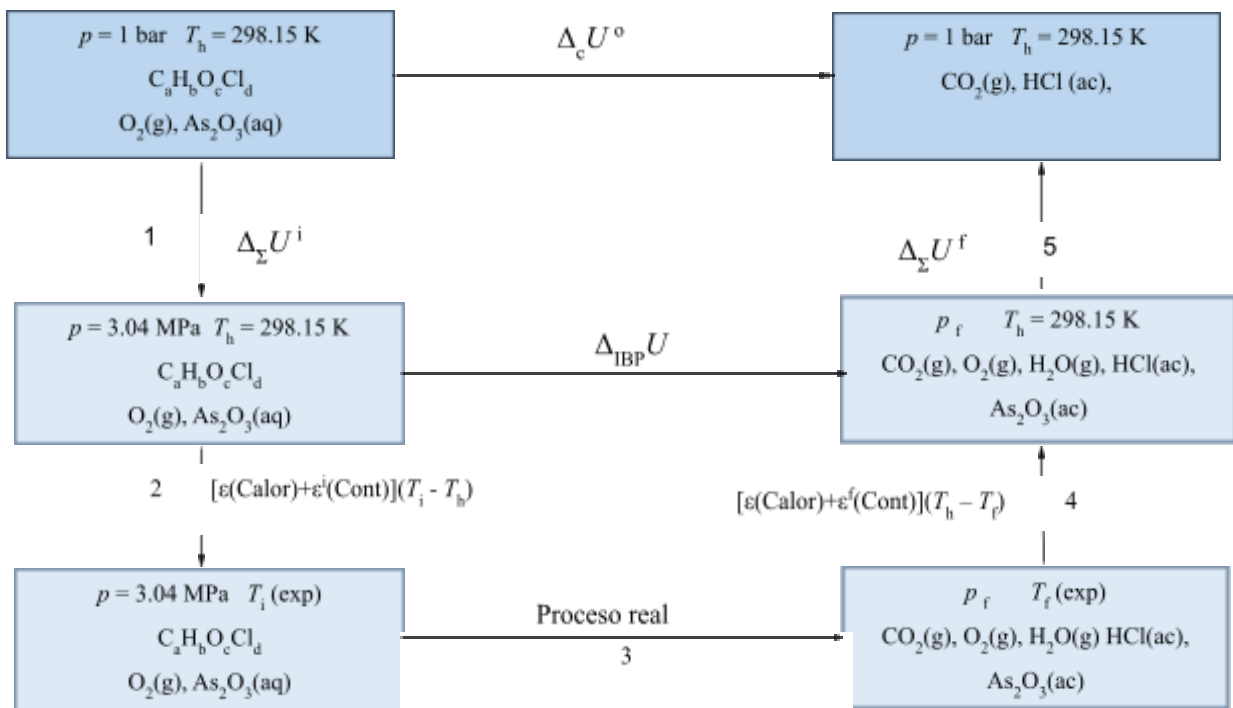


Figura 6. Ruta teórica planteada para obtener el valor de $\Delta_c U^\circ$.

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 27.

$$\Delta_c U^f = \Delta_{\Sigma} U^i + \Delta_{\Sigma} U^f + \Delta_{IBP} U \quad (27)$$

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 ΔU_{IBP} es la energía del proceso de combustión en condiciones isotérmicas a $T = 298.15$ K.

Se calcula $\Delta_{IBP} U$, que es la energía del proceso de combustión en condiciones isotérmicas ($T = 298.15$ K) a partir de la ecuación 18, la cual se reordena y se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Delta_{IBP} U = \varepsilon(\text{calor}) \cdot (-\Delta T_c) + \varepsilon^i(\text{cont}) \cdot (T_i - T_h) + \varepsilon^f(\text{cont}) \cdot (T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}} \quad (28)$$

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), ΔT_{corr} es el término de corrección al incremento de la temperatura, ΔT_c es el incremento de temperatura corregido y ΔU_{ign} es la energía de ignición suministrada para iniciar la combustión del compuesto.

Del valor obtenido con la ecuación 25 sólo falta descontar la contribución energética de los materiales que fueron usados como auxiliares (algodón, polietileno, ácido benzoico, vaselina, etc.) Para el caso de los compuestos que contengan cloro como es en el caso de este trabajo se debe considerar la contribución de la energía de descomposición del ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) así como la energía de oxidación del As_2O_3 . Por lo tanto, la ecuación 27 se transforma en la ecuación 29.

$$m\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K}) = \Delta_{IBP} U + \Delta_\Sigma U - m\Delta_c u^\circ(\text{algodón}) - m\Delta_c u^\circ(\text{polietileno}) - m\Delta_c u^\circ(\text{parafina}) - m\Delta_c u^\circ(\text{ácido benzoico}) + \Delta U(\text{As}_2\text{O}_3) + \Delta_{\text{dec}}(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$$

$$\Delta_{IBP} U + \Delta_\Sigma U - m\Delta_c u^\circ(\text{algodón}) - m\Delta_c u^\circ(\text{polietileno}) - m\Delta_c u^\circ(\text{parafina}) - m\Delta_c u^\circ(\text{ácido benzoico}) + \Delta U(\text{As}_2\text{O}_3) + \Delta_{\text{dec}}(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$$

(29)

3.3.5 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 28

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT, \quad (30)$$

Donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura de 298.15 K y Δn es la variación de los coeficientes estequiométricos de las especies en fase gaseosa que intervienen en las reacciones de combustión idealizadas.

La entalpía de formación estándar en fase sólida, 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.

4 DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

4.1.1 Determinación de fracción molar, entalpía y temperatura de fusión

En esta etapa del proyecto el equipo utilizado fue un DSC Q2000 de TA Instruments (Figura 7) con una sensibilidad de $\pm 0.2 \mu\text{W}$ y con un control de temperatura de $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. El equipo cuenta con un sistema de enfriamiento RSC 90 el cual permite trabajar en un intervalo de temperatura entre $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ y $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Además, se encuentra acoplado a una computadora para la recolección y análisis de los datos.

Es necesario que antes de realizar los experimentos con los compuestos de estudio, el equipo se encuentre calibrado en entalpía (constante de celda) y en temperatura. Para esto es necesario hacer uso de alguno de los estándares recomendados. Previo a la calibración en

entalpía y en temperatura fue necesario optimizar el funcionamiento del equipo, debido al principio en el que funciona (tecnología Tzero).

La optimización de la tecnología Tzero requiere de dos experimentos. El primer experimento se lleva a cabo con el horno vacío, con el fin de establecer la línea base. En el segundo experimento se colocan dos muestras de zafiro en forma de discos en los portamuestras correspondientes. Ambos experimentos son programados bajo la misma metodología. Se comienza con un precalentamiento, seguido de un equilibrio a una temperatura inicial y una isoterma durante 5 minutos, en seguida se programa un calentamiento hasta la temperatura final a velocidad constante y una isoterma de 5 minutos a esta temperatura. Los intervalos de temperatura deben estar en función del intervalo de trabajo.

La calibración de entalpía y de temperatura se hace con un experimento en donde un estándar se calienta hasta llegar a la fusión. Los valores de la entalpía y de la temperatura de fusión obtenidos en el experimento se comparan con los valores de referencia, y la relación entre ellos se usa para la calibración del equipo.



Figura 7. DSC Q2000 TA Instruments.

El equipo fue calibrado usando indio metálico de alta pureza. Se colocó una muestra de 3 a 5 mg en una celda de aluminio cerrada herméticamente, el cual fue fundido antes de la calibración con el fin de obtener una mejor distribución en la celda. Se programa un calentamiento que va desde 100 °C hasta 180 °C a una velocidad de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ bajo un flujo de nitrógeno de $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Al finalizar el experimento se analiza el termograma de fusión y se hacen los cálculos respectivos para los valores de temperatura y entalpía de fusión del indio. Una vez obtenidos los valores, se capturan y guardan en el software como datos de calibración. En seguida se realizó una prueba con un material de referencia para asegurar que el equipo fue calibrado correctamente. La desviación de los valores obtenidos no debe de ser mayor al 0.05 %.

Una vez calibrado el equipo de DSC se analizaron cada uno de los compuestos de estudio, así como el compuesto ácido p-clorobenzoico, el cual se utiliza como estándar secundario en calorimetría de combustión de compuestos orgánicos con cloro. Los compuestos estudiados, así como el estándar secundario, fueron suministrados por Sigma Aldrich. El fabricante indica purezas mayores al 98% así que fue necesario corroborar esta información mediante un primer barrido por DSC. Estos experimentos fueron realizados desde temperatura ambiente hasta 50 °C por encima de su temperatura de fusión a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en un flujo de nitrógeno de $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Al finalizar los experimentos se obtuvieron termogramas de fusión como el que se muestra en la figura 8. Usando el software TA Universal Analysis se pueden conocer los valores de fracción molar, temperatura de fusión y entalpía de fusión de cada uno de los compuestos.

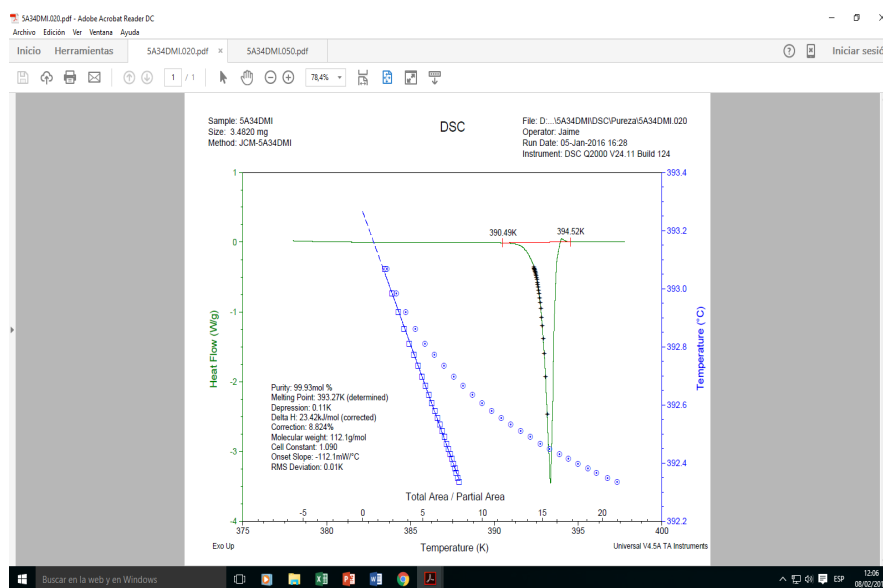


Figura 8. Termograma de fusión característico obtenido en el equipo DSC Q2000 TA Instruments.

Se observó que la mayoría de los compuestos presentaban una pureza mayor al reportado por el proveedor. Sin embargo, el compuesto 4-cloro-2-metilfenol presentó una pureza menor a 99.5 % por lo que fue necesario purificarlo mediante el método de sublimación a presión reducida.

Para cada uno de los compuestos se realizaron 5 experimentos. En cada uno de los experimentos se colocaron de 1 a 3 mg del compuesto en una celda de aluminio la cual se cerró herméticamente con ayuda de una prensa. Se programaron calentamientos desde temperatura ambiente hasta 20 °C después de la temperatura de fusión a una velocidad de 3 °C·min⁻¹ y un flujo de nitrógeno de 50 cm³·min⁻¹. En la tabla 3 se muestra información de los compuestos así como su respectiva pureza inicial.

Tabla 4. Masa molar, densidad, fracción molar inicial y final de cada uno de los compuestos de estudio.

Compuesto	Fórmula Molecular	$\frac{M^\square}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	Pureza inicial	Método de purificación
4Cl3MF	$\text{C}_7\text{H}_7\text{OCl}$	142.581	1.422 $^\square$	0.999	Ninguno
3Cl4MF			1.228 $^\square$	0.995	Ninguno
4Cl2MF			1.200 $^{\square}$ ^{[i]Er}	0.991	Sublimación a presión reducida
Ac. <i>p</i> -clorobenzoico	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$	156.564	1.540 $^\square$	0.999	Ninguno

4.1.2 Determinación de capacidades caloríficas

La determinación de las capacidades caloríficas de cada uno de los compuestos se llevó a cabo con un DSC 8000 de Perkin Elmer (figura 9), el cual tien una precisión en temperatura y potencia eléctrica de ± 0.05 K y $0.2 \mu\text{W}$, respectivamente. El equipo cuenta con un sistema de enfriamiento Intracooler 2 que permite trabajar en un intervalo de temperatura de -90 °C hasta 750 °C, además el equipo está acoplado a una computadora para el registro y el análisis de datos.



Figura 9. Equipo DSC 8000 de Perkin Elmer.

El equipo fue calibrado en flujo de calor y en temperatura. La calibración de flujo de calor garantiza que el incremento de temperatura en cada uno de los hornos sea el mismo. Para cumplir con esta condición fue necesario obtener una línea base óptima en el intervalo de trabajo deseado. Al optimizar la línea base es necesario que los portaceldas se encuentren vacíos y completamente limpios, en seguida se programa el método de calentamiento que cubra todo el intervalo de interés, se recomienda que se realicen calentamientos rápidos. Al finalizar se determinó el valor de Δy , el cual se recomienda que no sea mayor a 0.2 mW en un intervalo de 100 °C. Si el valor de Δy es mayor al recomendado es necesario realizar un ajuste a los parámetros establecidos en la tabla de calibración de la línea base y repetir los experimentos hasta establecer una línea base óptima.

Para la calibración en temperatura el principio es el mismo que el explicado para el DSC Q200.

Una vez calibrado el equipo, se realizaron 4 experimentos para cada uno de los compuestos. Para la determinación de las capacidades caloríficas en fase sólida primero se obtuvo una línea base óptima para cada uno de los experimentos. Para esto fue necesario programar un calentamiento en el intervalo de interés a una velocidad de 10 °C·min⁻¹ con isoterms de un minuto en la temperatura inicial y final además de que en los portaceldas se colocan las celdas de referencia y de muestra vacías. Una vez obtenida la línea base es necesario verificar que la línea base sea óptima, para ello es necesario realizar el calentamiento de una muestra de zafiro sintético (α -Al₂O₃) en el mismo intervalo de temperatura, bajo las mismas condiciones y usando las celdas con las cuales se obtuvo la línea base. Se obtuvieron los valores de capacidad calorífica del zafiro a diferentes temperaturas y se compararon con los reportados en la literatura los cuales se muestran en la tabla 5. La diferencia entre los valores no debe ser mayor al 1 %, de lo contrario es necesario obtener una nueva línea base.

Tabla 5. Datos de capacidad calorífica del zafiro (α -Al₂O₃) para algunas temperaturas [22].

<i>T</i> /K	250	298.15	300	350	400	450	500
<i>C_p</i> /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	67.08	79.01	79.41	88.84	96.08	101.71	106.13

Una vez que se obtuvo una línea base optimizada se reemplazó la muestra de zafiro por una cantidad de alrededor de 5 a 10 mg del compuesto y se llevó a cabo el experimento bajo las mismas condiciones que en la línea base.

Para la fase líquida se siguió un procedimiento similar, la diferencia radica en el intervalo de temperatura analizado. Para esto se elige un intervalo 5 °C por encima de la temperatura de fusión y hasta 10 °C de la temperatura media de vaporización el cual fue determinado mediante termogravimetría. Se colocan de 5 a 10 mg de compuesto en celdas de aluminio herméticas para evitar la pérdida de masa de cada experimento.

Para todos los experimentos realizados en ambos equipos se utilizó una balanza Mettler Toledo UMX2 con una precisión de $\pm 0.1 \mu\text{g}$.

4.2 Análisis termogravimétrico

Para medir la pérdida de masa como función de la temperatura se usó un equipo termogravimétrico TGA Q500 TA Instruments (figura 10) el cual tiene una balanza de dos brazos con una precisión de $\pm 0.1 \mu\text{g}$ y una capacidad máxima de 1 g. El horno permite aplicar rampas de calentamiento con una velocidad de $(0.01 - 100) \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y puede operar desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. El equipo cuenta con un intercambiador de calor alrededor del horno el cual permite enfriamientos rápidos. La medición de temperatura se realiza con un termopar que tiene una precisión de $\pm 0.1 \text{ K}$.

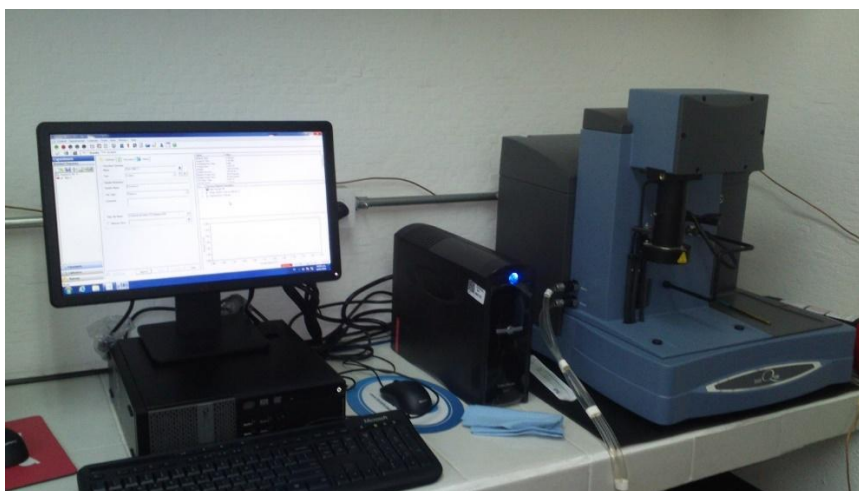


Figura 10. Equipo TGA Q500 TA Instruments.

El equipo TGA Q500 fue calibrado en temperatura y en masa usando el siguiente procedimiento.

La calibración en masa se realizó en un intervalo de 100 mg hasta 1 g usando dos pesas de calibración. En primer lugar se coloca la celda vacía y se tara la balanza, en seguida se coloca una pesa de 100 mg en la celda y se registra la masa de la pesa. El sistema comenzará a medir la masa combinada de la pesa y la celda. Se repite el procedimiento para la pesa de 1 g y una vez completada la metodología, el equipo se encuentra calibrado en masa.

La calibración en temperatura se realiza mediante la elección de un estándar que abarque el intervalo experimental. En seguida se programa el calentamiento tomando en cuenta un equilibrio a 100 °C por debajo de la temperatura de Curie del estándar y a la misma velocidad de calentamiento que se va a utilizar en los siguientes experimentos. Se coloca un imán (provisto con el equipo) debajo del horno hasta que se observe una ganancia de peso de aproximadamente 2% y se inicia el experimento. Una vez concluido el experimento, se determina la temperatura de Curie con ayuda del Software Thermal Analysis. Se introducen y guardan los valores de temperatura de Curie reportadas y las obtenidas en el experimento en el software. Una vez completada la metodología, el equipo se encuentra calibrado en temperatura.

Para la calibración de temperatura se utilizó una aleación de Alumel-Niquel, los valores de Temperatura de Curie son de 152.6 °C y 358.2 °C respectivamente. Una vez calibrado el equipo fue probado con una muestra de oxalato de calcio.

Una vez calibrado el equipo se prosiguió con el estudio de los compuestos. Para esto es necesario que la celda se encuentre perfectamente limpia, lo cual se consigue exponiéndola a fuego directo durante 3 minutos. Posteriormente la celda vacía se colocó en el portaceldas y se taró la balanza. Después se colocaron alrededor de 10 mg de compuesto distribuido uniformemente en toda la celda. Se programó el método de calentamiento para cada uno de los compuestos y se inició el experimento. Todos los experimentos se llevan a cabo bajo un flujo de nitrógeno de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

A partir de cada perfil termogravimétrico de pérdida de masa, se calculó la primera derivada de la masa con respecto al tiempo, ambas como función de la temperatura. Con estos datos se graficó el $\ln(dm/dt \cdot T)$ vs $1/T$ de acuerdo con la ecuación 15, para obtener la ecuación de la línea recta que mejor ajuste y determinar finalmente la entalpía de cambio de fase a la temperatura media experimental.

4.3 Calorimetría de combustión

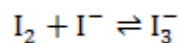
4.3.1 Preparación de las soluciones calorimétricas

Antes de realizar los experimentos de combustión, se prepararon las soluciones que serían utilizadas durante el trabajo. En seguida se menciona lo más sobresaliente en la preparación de cada una de ellas.

Solución de iodo (I_3^-) $\approx 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Además de una pequeña solubilidad (0.335g de I_2 en 1 L) existen 2 fuentes importantes de error en las titulaciones con iodo: la pérdida de iodo debido a su volatilidad apreciable y oxidación debido a la presencia de O_2 del aire. Para resolver estos problemas el iodo se

disolvió en una solución acuosa de yoduro de potasio. Además, la volatilidad de la solución disminuye notablemente con la formación ion triyoduro.



Debido a que la solución debe almacenarse durante un tiempo indeterminado, se agregó una cierta cantidad de bicarbonato de sodio (0.2-0.5 g) justo antes de adicionar el yoduro a la solución, con el fin de desplazar el aire dentro del recipiente y evitar la oxidación de la misma.

La solución fue preparada mediante la disolución de 10 g de yoduro de potasio en 15 cm³ de agua desionizada. En seguida se agregan 6.5 g de yodo (sublimado) y se agita hasta que se disuelva completamente, se recomienda que la disolución sea en frío. La solución resultante se afora a 500 cm³ y se almacena en un frasco oscuro y protegido de la luz. La concentración de la solución se determina mediante iodimetría, utilizando una solución estándar de tiosulfato de sodio 0.1 mol·dm⁻³ como titulante y una solución de almidón como indicador.

Solución estándar de tiosulfato de sodio $\approx 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

El compuesto Na₂S₂O₄ es fácilmente obtenible con un grado de pureza alto, sin embargo, siempre existe una incertidumbre en cuanto al contenido exacto de agua debido a la eflorescencia de la sal, además las disoluciones se descomponen fácilmente. Por éstas razones la sustancia no es apropiada como patrón primario. Sin embargo, puede usarse como titulante cuando la solución ha sido preparada y estandarizada recientemente. Además se debe de tener cuidado durante la preparación de la solución, ya que el usar agua destilada ordinaria puede causar una descomposición lenta debido al exceso de CO₂.

La solución fue preparada mediante la disolución de 6.2 g de Na₂S₂O₄·5H₂O en 200 cm³ de agua desionizada el cual fue previamente hervida. Se recomienda que la solución sea preparada y utilizada en un corto periodo de tiempo debido a que su almacenamiento es complicado debido a la descomposición bacteriana que esta pueda experimentar.

La estandarización de la solución puede hacerse mediante el uso de yodato de potasio, dicromato de potasio, cobre y yodo como patrones primarios. En este trabajo, la concentración de la solución se determina mediante iodimetría, utilizando una solución estándar de yodato de potasio $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Solución estándar de yodato de potasio $0.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

0.5 g de yodato de potasio ($x = 0.999$) se secan a una temperatura de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora y posteriormente se dejan enfriar en un desecador. En seguida se disuelven 0.428 g en 100 cm^3 de agua desionizada.

Solución de óxido de arsénico (III) $\approx 0.08 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

La solución de arsénico (III) usada como solución dentro de la bomba de combustión, fue preparada agregando alrededor de 4 g de óxido de arsénico (III) (0.9999) en 200 cm^3 de agua desionizada en un matraz de destilación. La solución se coloca en un sistema de reflujo hasta que el compuesto esté prácticamente solubilizado por completo. Se deja enfriar la solución, se filtra y se afora a 250 cm^3 . La concentración de la solución preparada se determina por iodimetría, utilizando una solución estándar de Iodo $0.05 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ como titulante y una solución de almidón como indicador.

Una vez estandarizada la solución de As_2O_3 se realizaron pruebas de la estabilidad de la solución en presencia de oxígeno a altas presiones, tal y como lo recomienda G. Stridh [67]. Se colocaron 20 cm^3 de la solución de arsénico dentro de la bomba, y se colocaron 3.04 MPa de oxígeno dentro de la bomba, la cual previamente fue purgada. Los experimentos tuvieron una duración de 1 y 1.5 horas, tal como el tiempo que dura un experimento de combustión. Se observó que la cantidad de As_2O_3 que se oxidó era no considerable y se encontraba dentro de los valores reportados.

4.3.2 Experimentos de combustión

⁶⁷[] G. Stridh, J. Chem. Thermodyn. 7 (1975), 703.

Antes de llevar a cabo los experimentos de combustión de los compuestos de estudio se realizó la sustitución de algunas partes del calorímetro, por lo que fue necesaria la calibración del mismo. El equivalente calorimétrico del equipo fue determinado con experimentos de combustión de ácido benzoico estándar (Reference Standard Material 39j), el cual es el único material de referencia utilizado para la calibración de un calorímetro de combustión.

Asimismo, se utilizó con un estándar calorimétrico secundario con el fin de probar la química del proceso de combustión y medir la exactitud del equipo. Debido a la composición química de los compuestos en estudio, el estándar secundario recomendado para este tipo de determinaciones es el ácido *p*-clorobenzoico [22].

Se realizó un primer ensayo de combustión para el compuesto ácido *p*-clorobenzoico siguiendo la metodología usada por Hu et al., [68]. Se colocó una muestra en forma de pastilla de alrededor de 1 g dentro de la bomba, se hicieron las conexiones pertinentes y se inició el experimento de combustión. Al finalizar el experimento se observó que la reacción de combustión fue incompleta; una gran cantidad de residuos de carbono estaban dispersos en la solución y en las paredes de la bomba. Ante esta problemática se probaron variaciones en la metodología;

- 1) se redujo la cantidad de fuerza aplicada al comprimir el compuesto,
- 2) se probó colocando un exceso de algodón debajo del compuesto,
- 3) se ató el algodón alrededor de la pastilla.

Sin embargo, la primera prueba solo disminuyó considerablemente la cantidad de residuos, la segunda prueba continuó sin dar buenos resultados, la tercera prueba dio resultados satisfactorios. Aun así, se presentaban dos problemas: a) la manipulación de la pastilla era difícil debido a que ésta podría fragmentarse y b) no fue fácil reproducir las condiciones en la dureza y la colocación de la pastilla. Debido a esto se prefirió seguir

⁶⁸[] A. T. Hu, G. C. Sinke, M. Mansson, B. Ringnér, J. Chem. Thermodyn. 4 (1972), 283.

buscando la mejor metodología para los experimentos de combustión. Se optó por adoptar la metodología propuesta por R. Sabbah et al., [⁶⁹, ⁷⁰].

En las siguientes pruebas se decidió usar una cantidad de polietileno como material auxiliar. Para estos experimentos de combustión se colocó una pastilla de alrededor de 0.8 g de compuesto dentro de una capsula de polietileno y se selló mediante calor. Los resultados fueron parcialmente favorables, ya que al finalizar el experimento no se observó algún residuo dentro de la bomba y se eliminaron las dificultades antes mencionadas. Sin embargo, se observó que el incremento de temperatura en este experimento se encontraba por debajo del incremento de temperatura obtenido en la calibración. Por esta razón se decidió usar como material auxiliar aceite de parafina, el cual dio resultados satisfactorios.

Los experimentos de calibración, prueba del calorímetro y la combustión de los compuestos se realizaron bajo las mismas condiciones, tal como se describe a continuación.

La primera etapa de los experimentos es la preparación de las pastillas. Se pesa una cantidad determinada de compuesto y con ayuda de una prensa Parr se comprime hasta obtener una pastilla. Para la combustión del estándar secundario se usó como material auxiliar una cantidad de aceite de parafina. En los compuestos 3-cloro-4-metilfenol y 4-cloro-2-metilfenol también fue necesario usar un material auxiliar, polietileno y aceite de parafina respectivamente; esto para asegurar que el incremento de temperatura sea similar al obtenido en la calibración. En el caso del ácido benzoico así como del compuesto 4-cloro-3-metilfenol no fue necesaria la presencia de un material auxiliar.

El crisol, el arillo que lo soporta y un alambre de platino de alrededor de 5 cm se exponen a fuego directo con ayuda de un mechero Fisher durante 5 minutos, con el fin de eliminar cualquier residuo orgánico de los experimentos anteriores. Mediante una balanza Sartorius ME 215S con una precisión 0.01 mg se pesan los materiales que están involucrados

⁶⁹[] R. Sabbah, A. Rojas, *Can. J. Chem.* 73 (1995), 1538.

⁷⁰[] M. A.V: Ribeiro da Silva, A. I. M. C. Lobo Ferreira, *J. Chem. Thermodyn.* (2008) 362-368.

en los experimentos de combustión: alambre de platino, hilo de algodón, arillo, crisol y reactivos. A estos valores se les aplica una corrección de masas debido al efecto del empuje del aire [⁷¹].

En seguida se coloca adecuadamente en uno de los electrodos el alambre de platino, al cual se le ató el hilo de algodón, con el fin de cerrar el circuito eléctrico. Se coloca el arillo sobre los electrodos y posteriormente se soporta el crisol sobre éste, colocando la pastilla sobre el crisol teniendo el cuidado de que el hilo de algodón quede entre el crisol y la pastilla. En los experimentos de calibración se colocaron 10 cm³ de agua desionizada dentro de la bomba, en el caso de los compuestos con cloro se coloca un volumen adecuado de una solución de arsénico (III), de concentración exacta, dependiendo del contenido de cloro en el compuesto para garantizar que todo el cloro formado se convierta en ácido clorhídrico. En este trabajo se agregaron 15 cm³ de la solución de arsénico (III) de concentración $\approx 0.08 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Se cierra la bomba y a través de la válvula de la bomba se introduce oxígeno de alta pureza (0.9999 fracción en masa) hasta alcanzar una presión de 20 atm y se libera el aire contenido en la bomba. Lo anterior se realiza al menos en 4 ocasiones, con el fin de desplazar completamente el aire atmosférico que se encuentra en el interior de la bomba. Una vez terminada la purga de la bomba se procede a llenarla con oxígeno de alta pureza hasta alcanzar una presión de 3.04 MPa.

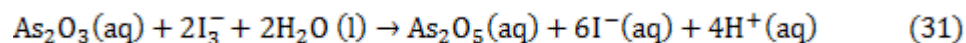
La bomba se coloca invertida en la cubeta calorimétrica, teniendo cuidado de que el soporte metálico esté en contacto con la bomba, para posteriormente cubrir completamente la bomba con 2700 g de agua, la cual se pesó con ayuda de una balanza Sartorius BP 12000 S con una precisión de $\pm 0.1 \text{ g}$. La cubeta se coloca dentro de la chaqueta calorimétrica la cual está rodeada de agua circulante a una temperatura de 298.15 K. Se cierra perfectamente y se sumerge por completo. Se conectan apropiadamente los sistemas de calentamiento, de

⁷¹[] Mettler Toledo, El ABC de la pesada, Good Weighing Practice. (2019, febrero 19) https://www.mt.com/dam/LabDiv/labtec/proper-weighing/Weighing_the_Right_Way_3_ES.pdf

ignición, se inicia el sistema de agitación y se coloca el termistor en el agua que rodea la bomba.

Se deja estabilizar por al menos 45 minutos para lograr una velocidad de calentamiento constante. Transcurrido este tiempo se comienzan a registrar los datos de temperatura cada 10 segundos. Al registro número 60 se suministra la energía de ignición para iniciar la reacción de combustión y en el registro número 84 se inicia la rotación de la bomba, la cual se mantiene durante toda la reacción. Se ajusta la temperatura inicial de tal manera que la temperatura final fuera aproximadamente 298.15 K.

Al finalizar el experimento, después de expulsar adecuadamente los gases residuales en una campana de extracción, se hace un lavado interno de la bomba y el cabezal, y se recolecta la solución acuosa en un matraz y se afora a 100 cm³. La cantidad de óxido de arsénico (III) presente en la solución final para todos los compuestos clorados se determina por iodimetría [72] utilizando una solución estándar de yodo. En la ecuación (31) se presenta la reacción de titulación.



El análisis se efectúa en dos alícuotas de 20 cm³ de la solución final de combustión diluida, la cual fue titulada con una solución estándar de yodo de concentración ≈ 0.05 mol·dm⁻³ y usando como indicador una solución de almidón. La energía de oxidación de As₂O₃ acuoso a As₂O₅, $\Delta_{\text{dec}}U_{\text{As}_2\text{O}_3}$, fue calculado como lo describe Hu *et al.* [71] usando la entalpía

⁷²[] A. I. Vogel, Vogel's textbook of quantitative chemical analysis, Longman Scientific & technical: England (1989).

de oxidación del As_2O_3 en Cl_2 [73] y los efectos térmicos de la mezcla As_2O_3 con ácidos fuertes [74].

La cantidad de H_2PtCl_6 formado durante la reacción de combustión se puede determinar mediante el pesaje del crisol y el arillo al final de la combustión, ya que podemos considerar que la cantidad de platino que reaccionó es igual a la masa de platino que el crisol perdió y la corrección de energía fue basada en $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{PtCl}_6, \text{aq}) = -676.1 \pm 0.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [3].

Se analiza el termograma obtenido, calculando el incremento de temperatura corregido usando el método de Regnault-Pfaundler. La energía de combustión específica para cada compuesto se calcula mediante un procedimiento idéntico al propuesto por Hu *et al.* [71]

⁷³[] S. Sunner, S. Thore'n, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964), 1528.

⁷⁴[] P. Sellers, S. Sunner, I. Wadso, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964), 202.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Calorimetría diferencial de barrido

Se determinó la fracción molar (x), la capacidad calorífica molar (C_p), la entalpía de fusión ($\Delta_{\text{fus}}H_m$) y la temperatura de fusión (T_{fus}) de cada uno de los compuestos. En la tabla 6 se presentan los resultados obtenidos por DSC. La incertidumbre asociada corresponde a una incertidumbre expandida con un nivel de confianza del 0.95 para una distribución t student.

Tabla 6. Datos de pureza, temperatura y entalpía de fusión de los compuestos estudiados en este trabajo obtenidos por DSC a $p^\circ = 0.1$ Mpa.

EXPERIMENTO	x fraccion molar	T_{fus} K	$\Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}})$ kJ·mol ⁻¹	$C_p(298.15\text{ K})$ J·mol ⁻¹ K ⁻¹
4-CLORO-3-METILFENOL				
1	0.9998	336.95	20.70	165.251
2	0.9997	337.31	20.69	165.394
3	0.9995	337.21	21.62	165.536
4	0.9994	337.28	21.51	165.679
5	0.9998	337.05	20.43	
	0.9996 ± 0.0001	337.16 ± 0.19	20.99 ± 0.67	165.465 ± 0.342
3-CLORO-4-METILFENOL				
1	0.9990	325.12	16.66	
2	0.9991	325.18	16.58	164.966
3	0.9992	325.15	16.90	165.251
4	0.9992	325.18	17.28	164.396
5	0.9991	325.24	16.83	164.824
	0.9991 ± 0.0003	325.17 ± 0.06	16.85 ± 0.33	164.824 ± 0.582
4-CLORO-2-METILFENOL				
1	0.9991	321.92	18.86	
2	0.9995	321.73	18.99	161.972
3	0.9994	321.60	18.86	162.114
4	0.9994	321.84	18.70	162.114
5	0.9996	321.57	18.86	162.972
	0.9994 ± 0.0002	321.73 ± 0.19	18.85 ± 0.17	162.043 ± 0.315
ACIDO P-CLOROBENZOICO				
1	0.9994	-	-	-
2	0.9996	-	-	-

3	0.9992	-	-	-
4	0.9995	-	-	-
	0.9994 ± 0.0003	-	-	-

Los termogramas de los compuestos de estudio se muestran en las figuras 11, 12 y 13. Es importante mencionar que los compuestos no presentan ninguna transición de fase en el intervalo de temperatura comprendido entre la temperatura inicial del experimento y la temperatura de fusión.

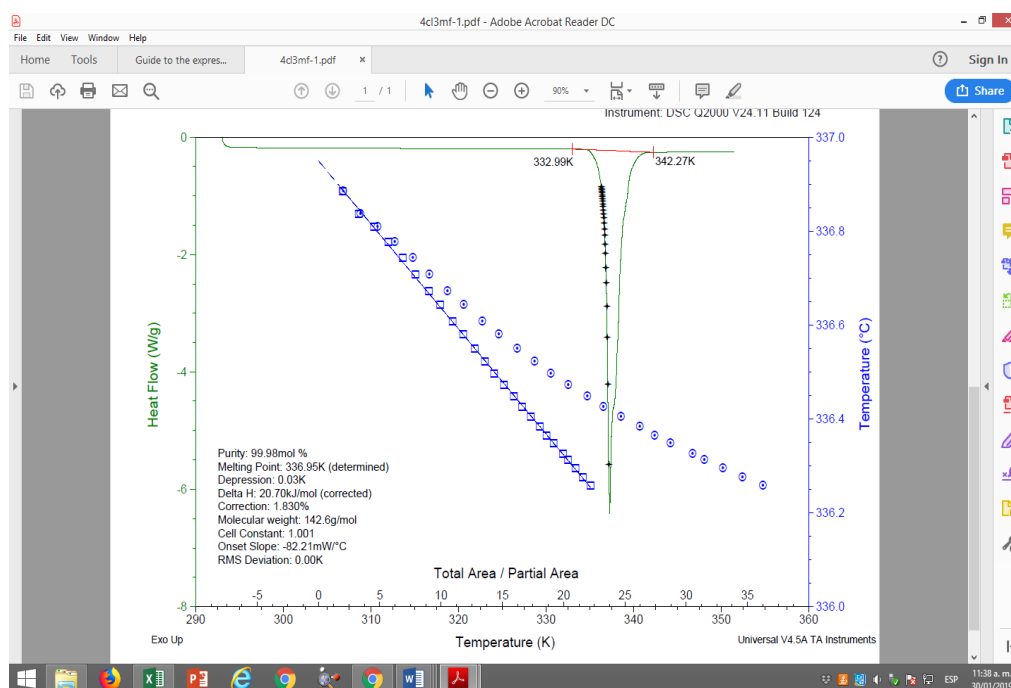


Figura 11. Termograma de fusión del compuesto 4-cloro-3-metilfenol

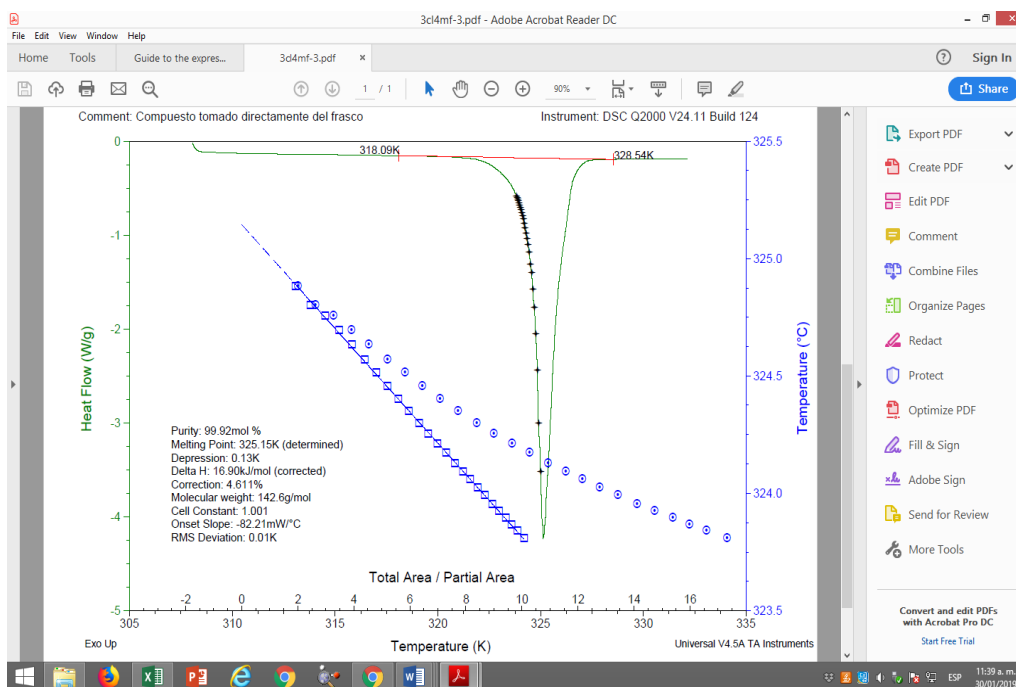


Figura 12. Termograma de fusión del compuesto 3-cloro-4-metilfenol

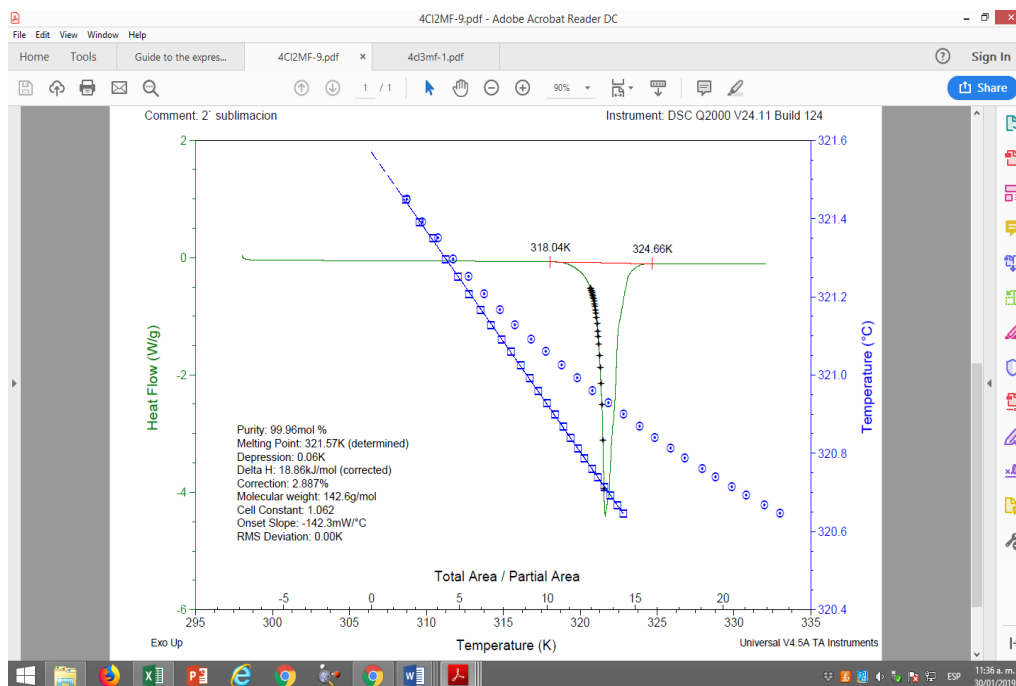


Figura 13. Termograma de fusión del compuesto 4-cloro-2-metilfenol

Los compuestos presentan un alto grado de pureza, lo cual nos garantiza que las propiedades determinadas en este trabajo corresponden exclusivamente al compuesto referido.

Partiendo de la premisa de que la temperatura y la entalpía de fusión son propiedades que dependen principalmente de las interacciones intermoleculares presentes en la fase cristalina y analizando los valores obtenidos por DSC se puede concluir que el compuesto 4-cloro-3-metilfenol presenta un mayor número de interacciones intermoleculares con respecto a los demás compuestos. De acuerdo a la estructura cristalina [68], el compuesto 4-cloro-3-metilfenol cuenta con una distribución espacial que favorece la formación de enlaces por puente de hidrógeno O-H--O, interacciones C-H-- π e interacciones de tipo π — π tal como se muestra en la figura 14. Lamentablemente las estructuras cristalinas de los isómeros aún no han sido determinadas pero podríamos suponer sobre la disminución o la ausencia de interacciones para explicar la diferencia entre los valores de temperatura y entalpía de fusión.

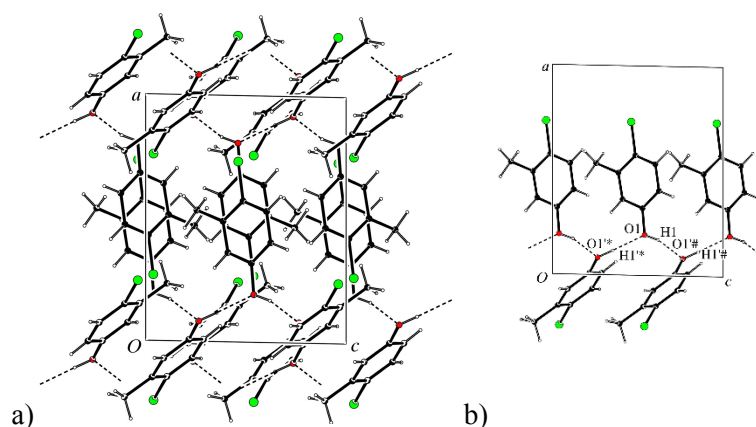


Figura 14. a) Empaquetamiento molecular del compuesto 4-cloro-3-metilfenol
b) enlaces de hidrógeno presentes en la estructura.

En las tablas 7,8 y 9 se muestran los valores de capacidad calorífica de la fase sólida y líquida de cada uno de los compuestos. También se muestran las ecuaciones con un ajuste cúbico para las capacidades caloríficas, el coeficiente de correlación asociado y la incertidumbre asociada a la ecuación.

Tabla 7. Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del 4-cloro-3-metilfenol.

Fase sólida		Fase líquida	
$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J \cdot mol^{-1} K^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J \cdot mol^{-1} K^{-1}}$
258.15	147.821	345.15	253.224
263.15	150.245	350.15	254.828
268.15	152.027	355.15	256.681
273.15	154.166	360.15	259.070
278.15	156.269	365.15	261.208
283.15	158.194		
288.15	160.831		
293.15	163.149		
298.15	165.465		
303.15	168.138		
308.15	170.634		
313.15	173.414		
318.15	175.018		
323.15	177.620		
327.15	180.115		
$C_p(cr)/J \text{ mol}^{-1} K^{-1} =$ $411.091 - 3.247 \frac{T}{K} + 0.012 \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 1.3 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{K}\right)^3$ $411.091 - 3.247 \frac{T}{K} + 0.012 \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 1.3 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{K}\right)^3$ $r^2 = 0.9995 \quad U(C_p) = 0.4 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$		$C_p(l)/J \text{ mol}^{-1} K^{-1} =$ $15613.072 - 128.954 \frac{T}{K} + 0.360 \left(\frac{T}{K}\right)^2 - 3.0 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{K}\right)^3$ $15613.072 - 128.954 \frac{T}{K} + 0.360 \left(\frac{T}{K}\right)^2 - 3.0 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{K}\right)^3$ $r^2 = 9996 \quad U(C_p) = 0.1 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$	

Tabla 8. Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida y líquida del 3-cloro-4-metilfenol.

Fase sólida		Fase líquida	
$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J \cdot mol^{-1} K^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J \cdot mol^{-1} K^{-1}}$
258.15	144.541	332.15	253.402
263.15	147.179	337.15	254.614
268.15	149.354	342.15	255.327
273.15	151.564	347.15	255.576
278.15	153.845	352.15	256.717
283.15	155.983	357.15	258.250
288.15	158.657	362.15	258.963
293.15	161.794		
298.15	164.859		
303.15	167.782		
308.15	171.881		
312.15	176.266		
$C_p(cr)/J \text{ mol}^{-1} K^{-1} =$ $-2374.183 + 26.861 \frac{T}{K} - 0.0967 \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 1.2 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{K}\right)^3$ $-2374.183 + 26.861 \frac{T}{K} - 0.0967 \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 1.2 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{K}\right)^3$ $r^2 = 0.9995 \quad U(C_p) = 0.6 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$		$C_p(l)/J \text{ mol}^{-1} K^{-1} =$ $-4621.175 + 42.268 \frac{T}{K} - 0.123 \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 1.0 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{K}\right)^3$ $-4621.175 + 42.268 \frac{T}{K} - 0.123 \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 1.0 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{K}\right)^3$ $r^2 = 0.9817 \quad U(C_p) = 0.5 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$	

Tabla 9. Capacidad calorífica a presión constante de la fase sólida del 4-cloro-2-metilfenol.

Fase sólida	
$\frac{T}{K}$	$\frac{C_p}{J \cdot mol^{-1} K^{-1}}$
258.15	143.936
263.15	146.573
268.15	148.605
273.15	150.958
278.15	153.381
283.15	155.342
288.15	157.730

293.15	159.762
298.15	162.043
303.15	164.574
308.15	167.212
$C_{p(\text{cr})}/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = -1048.944 + 11.967 \frac{T}{\text{K}} - 0.041 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 5 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3$	
$-1048.944 + 11.967 \frac{T}{\text{K}} - 0.041 \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + 5 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 \quad r^2 = 0.9998$	
$U(C_p) = 0.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	

5.2 Calorimetría de combustión

Antes de realizar los experimentos de combustión de los compuestos de estudio, fue necesario realizar la calibración del calorímetro debido a que se le efectuaron modificaciones. El equivalente calorimétrico $\varepsilon(\text{calor})$ fue determinado a partir de la combustión de ácido benzoico estándar (39j) certificado por el NIST. Se realizaron 6 experimentos obteniendo un $\varepsilon(\text{calor}) = (14.3617 \pm 0.0012) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$. En la tabla 10 se muestran los resultados de los experimentos de calibración, así como la incertidumbre asociada, la cual corresponde a la incertidumbre estándar.

Una vez determinado el valor del equivalente energético se continuó con los experimentos de combustión del estándar secundario. La tabla 11 muestra los resultados de la combustión del ácido *p*-clorobenzoico, el cual es recomendado como un estándar secundario para corroborar la exactitud del calorímetro. Los resultados obtenidos están en buena concordancia con los valores recomendados (tabla 12).

En las tablas se presentan: la masa del compuesto $m(\text{compuesto})$, la masa de algodón $m(\text{algodón})$, la masa del material auxiliar $m(\text{auxiliar})$, la temperatura inicial T_i , la temperatura final T_f , la corrección al incremento de temperatura ΔT_{corr} , el incremento de temperatura corregido ΔT_c , los equivalentes del contenido energético del estado inicial $\varepsilon^i(\text{cont})$ y del estado final $\varepsilon^f(\text{cont})$, la energía suministrada para la ignición $\Delta_{\text{ign}}U$, la energía del proceso isotérmico de la bomba $\Delta_{\text{IBP}}U$, la energía de oxidación de la solución de arsénico $\Delta U(\text{As}_2\text{O}_3)$, la energía de descomposición del ácido hexacloroplatínico $\Delta U(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$, las

correcciones al estado estándar $\Delta_{\Sigma}U$ y la energía de combustión estándar del compuesto $\Delta_c u^\circ$ (compuesto).

Tabla 10. Experimentos de calibración con ácido benzoico a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa

m (compuesto)/g	0.99590	1.00371	1.01569	0.94772	0.99904	1.01129
m (algodón)/g	0.00474	0.00476	0.00421	0.00478	0.00445	0.00401
m (platino)/g	11.45638	11.4568	11.45535	11.45451	11.4566	11.45532
T_i /K	296.2055	296.2045	296.2058	296.2080	296.2072	296.2078
T_f /K	298.0524	298.0649	298.0878	297.9681	298.0596	298.0815
ΔT_{corr} /K	0.0138	0.0129	0.0125	0.0151	0.0130	0.0132
ΔT_c /K	1.8331	1.8475	1.8695	1.7450	1.8394	1.8605
$\varepsilon^i(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0543	0.0544	0.0544	0.0543	0.0543	0.0544
$\varepsilon^f(\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0555	0.0555	0.0556	0.0554	0.0555	0.0555
$\Delta_{\text{Ign}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$(-\Delta_{\text{IBP}}U) / \text{kJ}$	26.4263	26.6332	26.9409	25.1522	26.5044	26.8211
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón) /kJ	0.0803	0.0807	0.0713	0.0810	0.0754	0.0680
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (compuesto) /kJ	26.3459	26.5526	26.8695	25.0712	26.4290	26.7531
$\varepsilon(\text{calor}) / \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	14.3642	14.3638	14.3587	14.3621	14.3573	14.3640
$\langle \varepsilon(\text{calor}) \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1} \rangle = 14.3617 \pm 0.0012$						

Tabla 11. Experimentos de combustión del ácido *p*-clorobenzoico a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa

m (compuesto)/g	0.79753	0.86213	0.78302	0.80141	0.85179	0.82704
m (parafina)/g	0.20007	0.20952	0.21394	0.19965	0.18599	0.16212
m (algodón)/g	0.00382	0.00372	0.00402	0.00374	0.00390	0.00576
T_i /K	296.2065	296.2053	296.2118	296.2067	296.2518	296.2047
T_f /K	297.9576	298.0720	297.9881	297.9617	298.0308	297.8761
ΔT_{corr} /K	0.0156	0.0131	0.0165	0.0141	0.0133	0.0148
ΔT_c /K	1.7355	1.8536	1.7598	1.7409	1.7657	1.6566
ε^i (cont.)/kJ·K ⁻¹	0.0765	0.0766	0.0766	0.0765	0.0765	0.0764
ε^f (cont.)/kJ·K ⁻¹	0.0767	0.0768	0.0768	0.0767	0.0767	0.0766
$(-\Delta_{\text{IBP}}U)$ /kJ	25.0533	26.7586	25.4043	25.1312	25.4893	23.9139
$\Delta U(\text{As}_2\text{O}_3)$ /kJ	0.1035	0.0971	0.0982	0.1210	0.1114	0.1058
$\Delta U(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ /kJ	0.0005	0.0009	0.0004	0.0004	0.0004	0.0007
$\Delta_{\text{ing}}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_\Sigma U$ /kJ	0.0363	0.0388	0.0365	0.0363	0.0373	0.0354
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (parafina)/kJ	9.2509	9.6879	9.8923	9.2315	8.5999	7.4962
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0647	0.0630	0.0681	0.0634	0.0661	0.0976
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g ⁻¹	19.5625	19.5689	19.5510	19.5638	19.5755	19.5616
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 19.5639 \pm 0.0033$						

Tabla 12. Energía de combustión estándar del ácido p-clorobenzoico a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$

Año	$-\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	Referencia
1972	19.5616 ± 0.0021	[72]
1982	19.5573 ± 0.0027	[⁷⁵]
1994	19.5727 ± 0.0077	[⁷⁶]
1995	19.5666 ± 0.0096	[⁷⁷]
1998	19.5634 ± 0.0049	[⁷⁸]
1999	19.5664 ± 0.0039	[22]
2018	19.5639 ± 0.0033	Este trabajo

⁷⁵[] A. Xu-wu, Y. Hai-ke, H. Ri-heng, *Acta Chim. Sinica* 8 (1982), 713.

⁷⁶[] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, J. Fang, *J. Chem. Thermodyn.* 26 (1994) 839.

⁷⁷[] R. Sabbah, A. Rojas Aguilar, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 685.

⁷⁸[] R. C. Santos, H. P. Diogo, M. E. Minas da Piedade, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 1417.

En las tablas 13 a la 15 se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de combustión de cada uno de los compuestos en estudio. En todas las tablas, la incertidumbre asociada con los resultados corresponde a la desviación estándar de la media.

Tabla 13. Experimentos de combustión del 4-cloro-3-metilfenol a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa

m (compuesto)/g	1.00396	1.01453	0.99879	1.00230	1.00383	1.02178
m (algodón)/g	0.00379	0.00328	0.00390	0.00481	0.00338	0.00338
T_i /K	296.2086	296.2066	296.2101	296.2253	296.2047	296.2110
T_f /K	297.9621	297.9766	297.9531	297.9792	297.9565	297.9947
ΔT_{corr} /K	0.0154	0.0142	0.0142	0.0140	0.0140	0.0142
ΔT_c /K	1.7381	1.7558	1.7288	1.7399	1.7378	1.7695
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0765	0.0766	0.0765	0.0765	0.0765	0.0765
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0762	0.0763	0.0763	0.0761	0.0762	0.0762
$(-\Delta_{\text{IBP}}U) / \text{kJ}$	25.0909	25.3466	24.9566	25.1169	25.0866	25.5442
$\Delta U(\text{As}_2\text{O}_3)/\text{kJ}$	0.1302	0.1206	0.1078	0.1594	0.1273	0.1490
$\Delta U(\text{H}_2\text{PtCl}_6)/\text{kJ}$	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007
$\Delta_{\text{ing}}U / \text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_\Sigma U/\text{kJ}$	0.0332	0.0335	0.0331	0.0331	0.0331	0.0338
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0642	0.0556	0.0661	0.0815	0.0573	0.0573
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g ⁻¹	24.7643	24.7761	24.7788	24.7851	24.7733	24.7640
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 24.7736 \pm 0.0034$						

Tabla 14. Experimentos de combustión del 3-cloro-4-metilfenol a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa

m (compuesto)/g	0.91337	0.83776	0.88685	0.88679	0.90789	0.89347
m (polietileno)/g	0.06851	0.08768	0.07042	0.07223	0.07458	0.07896
m (algodón)/g	0.00374	0.00346	0.00420	0.00402	0.00553	0.00559
T_i /K	296.2060	296.2046	296.2077	296.2055	296.2085	296.2071
T_f /K	298.0205	297.9531	297.9841	297.9871	298.0423	298.0241
ΔT_{corr} /K	0.0136	0.0148	0.0148	0.0142	0.0204	0.0132
ΔT_c /K	1.8009	1.7337	1.7616	1.7674	1.8134	1.8038
$\varepsilon^i(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0766	0.0765	0.0765	0.0765	0.0765	0.0765
$\varepsilon^f(\text{cont.})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0765	0.0765	0.0765	0.0765	0.0766	0.0765
$(-\Delta_{\text{IBP}}U)/\text{kJ}$	25.9977	25.0273	25.4301	25.5139	26.1780	26.0394
$\Delta U(\text{As}_2\text{O}_3)/\text{kJ}$	0.1298	0.1202	0.1153	0.1186	0.1185	0.1378
$\Delta U(\text{H}_2\text{PtCl}_6)/\text{kJ}$	0.0009	0.0006	0.0007	0.0007	0.0008	0.0006
$\Delta_{\text{ing}}U/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
Δ_2U/kJ	0.0335	0.0320	0.0327	0.0327	0.0336	0.0333
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (polietileno)/kJ	3.1770	4.0660	3.2656	3.3495	3.4585	3.6616
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0634	0.0586	0.0712	0.0681	0.0937	0.0947
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g ⁻¹	24.7360	24.7683	24.7444	24.7458	24.7529	24.7478
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 24.7492 \pm 0.0044$						

Tabla 15. Experimentos de combustión del 4-cloro-2-metilfenol a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa

m (compuesto)/g	0.70206	0.70023	0.67414	0.64184	0.65754
m (parafina)/g	0.20261	0.20531	0.19040	0.18836	0.20075
m (algodón)/g	0.00357	0.00474	0.00349	0.00372	0.00432
T_i /K	296.2050	296.2069	296.2081	296.2051	296.2043
T_f /K	298.0850	298.0923	297.9986	297.9336	297.9996
ΔT_{corr} /K	0.0123	0.0129	0.0143	0.0154	0.0139
ΔT_c /K	1.8677	1.8725	1.7762	1.7131	1.7814
ε^i (cont.)/kJ·K ⁻¹	0.0766	0.0766	0.0972	0.0971	0.0972
ε^f (cont.)/kJ·K ⁻¹	0.0769	0.0771	0.0976	0.0976	0.0977
$(-\Delta_{\text{IBP}}U)$ /kJ	26.9622	27.0315	25.6776	24.7651	25.7528
$\Delta U(\text{As}_2\text{O}_3)$ /kJ	0.1082	0.0793	0.0738	0.0577	0.0706
$\Delta U(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ /kJ	0.0006	0.0007	0.0006	0.0006	0.0008
$\Delta_{\text{ing}}U$ /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta_\Sigma U$ /kJ	0.0333	0.0334	0.0403	0.0389	0.0403
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (parafina)/kJ	9.3684	9.4932	8.8038	8.7095	9.2824
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0605	0.0803	0.0591	0.0630	0.0732
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g ⁻¹	24.7717	24.7699	24.7723	24.7654	24.7673
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} \rangle = 24.7701 \pm 0.0016$					

Una vez obtenida la energía de combustión específica estándar, se calcula el valor de la energía de combustión molar estándar empleando la masa molecular de los compuestos. A continuación, haciendo uso de la ecuación 30 se puede obtener la entalpía de combustión molar estándar.

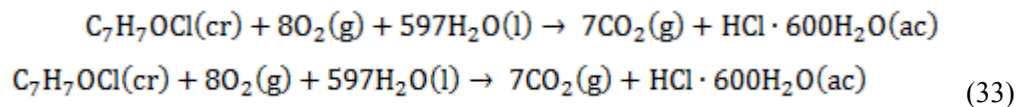
$$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta n RT$$

Donde R es la constante universal de los gases y corresponde al valor de $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T es la temperatura de referencia de 298.15 K y Δn es la variación de los coeficientes estequiométricos de las especies gaseosas en la reacción de combustión idealizada, y es calculada con la ecuación 32.

$$\Delta n = \sum_{i=1}^n \nu_i(\text{productos en fase gaseosa}) - \sum_{j=1}^n \nu_j(\text{reactivos en fase gaseosa}) \quad (32)$$

Donde ν_i y ν_j son los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos en fase gaseosa respectivamente.

La ecuación 33 muestra la reacción de combustión idealizada de los compuestos.



Una vez determinada la entalpía de combustión molar estándar podemos calcular la entalpía de formación molar estándar haciendo uso de la ley de Hess y de la reacción de combustión idealizada para cada uno de los compuestos.

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\circ [\text{C}_7\text{H}_7\text{OCl}(\text{s})] &= 7\Delta_f H_m^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + 3\Delta_f H_m^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] + \Delta_f H_m^\circ [\text{HCl}(\text{ac})] \\ &- \Delta_c H_m^\circ [\text{C}_7\text{H}_7\text{OCl}(\text{s})] \end{aligned} \quad (34)$$

Los valores de las entalpías de formación molar estándar del agua líquida y del dióxido de carbono gaseoso son $(-285.830 \pm 0.042) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $(-393.51 \pm 0.13) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

respectivamente [⁷⁹], y para el ácido clorhídrico acuoso es de (-166.619 ± 0.080) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [3], estos valores están referidos a $T = 298.15$ K.

En la tabla 16 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 sólida a $T = 298.15$ K para cada uno de los compuestos de estudio. Las incertidumbres asociadas con la entalpía de formación corresponde 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 [⁸⁰, ⁸¹].

Tabla 16. Energía de combustión específica, energía y entalpía molar estándar de combustión, entalpía de formación molar estándar de la fase cristalina de los compuestos estudiados, a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.

	$\frac{-\Delta_c u^\circ}{\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_c U_m^\circ}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_c H_m^\circ}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_f H_m^\circ}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
4CI3MF	24.7736 ± 0.0034	3532.24 ± 0.69	3534.72 ± 0.69	243.96 ± 1.15
3CI4MF	24.7492 ± 0.0044	3528.76 ± 0.82	3531.24 ± 0.82	247.44 ± 1.23
4CI2MF	24.7701 ± 0.0016	3531.75 ± 0.58	3534.22 ± 0.58	244.46 ± 1.09

5.3 Determinación de las entalpías de vaporización

En las tablas 17, 18 y 19 se presentan 4 series de experimentos 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. Del ajuste lineal de los datos se obtuvo el coeficiente de correlación r^2 , la incertidumbre asociada de la intersección

⁷⁹[] CODATA, Recommended Key Values for Thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 903.

⁸⁰[] G. Olofsson, in *Combustion Calorimetry*, (Eds. S. Sunner and M. Mansson), Pergamon Press: Oxford (1979).

⁸¹[] B.N. Taylor, C.E. Kuyatt, Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, *NIST Technical Note* 1297 (1994).

σ_a y de la pendiente σ_b . La incertidumbre de cada valor de entalpía de vaporización se calculó a partir de la incertidumbre de la pendiente como $\sigma_b \cdot R \cdot 10^{-3}$. El valor medio es el valor promedio pesado μ y fue calculado como $\mu = \frac{\sum(x_i/\sigma_i^2)}{\sum(1/\sigma_i^2)}$ y la desviación estándar σ fue calculado como $\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum(1/\sigma_i^2)$, donde x_i es cada uno de los N datos de entalpías de cambio de fase y sus respectivas desviaciones estándar σ_i [⁸²].

Con la incertidumbre estándar, la incertidumbre del equipo en la temperatura y la masa, se calculó la incertidumbre combinada u_{comb} , posteriormente se calculó la incertidumbre expandida U con un nivel de confianza de 0.95 respecto a una distribución t -student.

⁸²[] P. R. Bevington, D. K. Robinson, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw–Hill Higher Education: New York (2003).

Tabla 17. Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4-cloro-3-metilfenol.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
360.15	19.4590	5.815	2.777	-13.076
362.15	19.3826	6.563	2.761	-12.950
364.15	19.2992	7.315	2.746	-12.836
366.15	19.2061	7.991	2.731	-12.742
368.15	19.1052	8.818	2.716	-12.638
370.15	18.9941	9.650	2.702	-12.542
372.15	18.8723	10.686	2.687	-12.435
374.15	18.7388	11.579	2.673	-12.349
376.15	18.5930	12.727	2.659	-12.25
378.15	18.4331	13.963	2.644	-12.152
380.15	18.2583	15.262	2.631	-12.057
Serie 2				
360.15	17.8737	6.125	2.777	-13.024
362.15	17.7946	6.834	2.761	-12.909
364.15	17.7067	7.593	2.746	-12.798
366.15	17.6106	8.332	2.731	-12.700
368.15	17.5048	9.214	2.716	-12.594
370.15	17.3885	10.123	2.702	-12.495
372.15	17.2612	11.076	2.687	-12.399
374.15	17.1220	12.112	2.673	-12.304
376.15	16.9684	13.356	2.659	-12.201
378.15	16.8021	14.546	2.644	-12.111
380.15	16.6194	15.931	2.631	-12.014
Serie 3				
360.15	22.2768	5.788	2.777	-13.081
362.15	22.2012	6.483	2.761	-12.962
364.15	22.1169	7.179	2.746	-12.855
366.15	22.0251	7.981	2.731	-12.743
368.15	21.9238	8.842	2.716	-12.635
370.15	21.8120	9.811	2.702	-12.526
372.15	21.6894	10.629	2.687	-12.440
374.15	21.5550	11.708	2.673	-12.338
376.15	21.4073	12.914	2.659	-12.235
378.15	21.2455	14.038	2.644	-12.146
380.15	21.0681	15.387	2.631	-12.049
Serie 4				
360.15	19.2974	6.253	2.777	-13.004
362.15	19.2148	6.994	2.761	-12.886
364.15	19.1250	7.752	2.746	-12.778
366.15	19.0258	8.634	2.731	-12.665
368.15	18.9171	9.453	2.716	-12.568
370.15	18.7982	10.383	2.702	-12.469
372.15	18.6679	11.609	2.687	-12.352
374.15	18.5235	12.465	2.673	-12.276
376.15	18.3662	13.838	2.659	-12.166
378.15	18.1927	15.110	2.644	-12.073
380.15	18.0037	16.593	2.631	-11.974

Serie 1 $\ln(dm/dt \cdot T) \ln(dm/dt \cdot T) = 6.0-6869.7/T$; $r^2 = 0.9994$; $\sigma_a = 0.2$; $\sigma_b = 55.8$; $\Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (370.15 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 57.1 \pm 0.5$

Serie 2 $\ln(dm/dt \cdot T) \ln(dm/dt \cdot T) = 6.0-6862.0/T$; $r^2 = 0.9987$; $\sigma_a = 0.1$; $\sigma_b = 33.9$; $\Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (370.15 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 57.1 \pm 0.3$

Serie 3 $\ln(dm/dt \cdot T) \ln(dm/dt \cdot T) = 6.4-7026.6/T$; $r^2 = 0.9995$; $\sigma_a = 0.1$; $\sigma_b = 54.2$; $\Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (370.15 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 58.4 \pm 0.5$

Serie 4 $\ln(dm/dt \cdot T) \ln(dm/dt \cdot T) = 6.4 - 6993.6/T$; $r^2 = 0.9995$; $\sigma_a = 0.1$; $\sigma_b = 51.2$; $\Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (370.15 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 58.1 \pm 0.4$

Promedio ponderado: $\langle \Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (4\text{-cloro-3-metilfenol}, 370.15 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 57.6 \pm 0.4 \text{ (u)}$

Promedio ponderado: $\langle \Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (4\text{-cloro-3-metilfenol}, 370.15 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 57.6 \pm 1.3 \text{ (U, } k = 3.18, \text{ nivel de confianza } 0.95)$

Tabla 18. Datos experimentales y entalpía de vaporización del 3-cloro-4-metilfenol.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
346.15	16.6743	2.916	2.889	-13.806
348.15	16.6365	3.373	2.872	-13.655
350.15	16.5928	3.767	2.856	-13.539
352.15	16.5448	4.207	2.840	-13.422
354.15	16.4907	4.707	2.824	-13.305
356.15	16.4317	5.203	2.808	-13.199
358.15	16.3664	5.735	2.792	-13.096
360.15	16.2936	6.331	2.777	-12.991
362.15	16.2136	7.051	2.761	-12.878
364.15	16.1246	7.706	2.746	-12.784
366.15	16.0273	8.556	2.731	-12.674
Serie 2				
346.15	15.3910	2.856	2.889	-13.827
348.15	15.3536	3.277	2.872	-13.684
350.15	15.3113	3.638	2.856	-13.573
352.15	15.2651	4.056	2.840	-13.459
354.15	15.2137	4.558	2.824	-13.337
356.15	15.1566	4.958	2.808	-13.247
358.15	15.0936	5.535	2.792	-13.131
360.15	15.0230	6.126	2.777	-13.024
362.15	14.9456	6.812	2.761	-12.913
364.15	14.8593	7.570	2.746	-12.802
366.15	14.7640	8.353	2.731	-12.698
Serie 3				
346.15	14.4777	2.972	2.889	-13.787
348.15	14.4397	3.307	2.872	-13.675
350.15	14.3967	3.686	2.856	-13.560
352.15	14.3501	4.119	2.840	-13.444
354.15	14.2978	4.570	2.824	-13.334
356.15	14.2405	5.157	2.808	-13.208
358.15	14.1754	5.665	2.792	-13.108
360.15	14.1033	6.281	2.777	-12.999
362.15	14.0243	6.935	2.761	-12.895
364.15	13.9369	7.772	2.746	-12.775
366.15	13.8387	8.584	2.731	-12.670
Serie 4				
346.15	16.6978	2.862	2.889	-13.825
348.15	16.6608	3.114	2.872	-13.735
350.15	16.6211	3.475	2.856	-13.619
352.15	16.5769	3.883	2.840	-13.502
354.15	16.5273	4.344	2.824	-13.385
356.15	16.4721	4.866	2.808	-13.266
358.15	16.4105	5.413	2.792	-13.153
360.15	16.3421	5.984	2.777	-13.048
362.15	16.2670	6.671	2.761	-12.933
364.15	16.1828	7.373	2.746	-12.828
366.15	16.0902	8.073	2.731	-12.732

Serie 1	$\ln(\frac{dm}{dt T}) \ln(\frac{dm}{dt T}) = 6.5-7025.0/T; r^2 = 0.9989; \sigma_a = 0.2; \sigma_b = 77.9; \Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (356.15 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 58.4 \pm 0.6$
Serie 2	$\ln(\frac{dm}{dt T}) \ln(\frac{dm}{dt T}) = 6.5-7041.1/T; r^2 = 0.9995; \sigma_a = 0.2; \sigma_b = 53.9; \Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (356.15 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 58.5 \pm 0.4$
Serie 3	$\ln(\frac{dm}{dt T}) \ln(\frac{dm}{dt T}) = 6.6-7078.4/T; r^2 = 0.9998; \sigma_a = 0.1; \sigma_b = 33.6; \Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (356.15 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 58.9 \pm 0.3$
Serie 4	$\ln(\frac{dm}{dt T}) \ln(\frac{dm}{dt T}) = 6.6-7075.6/T; r^2 = 0.9995; \sigma_a = 0.2; \sigma_b = 53.7; \Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (356.15 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 58.8 \pm 0.4$
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (3\text{-cloro-4-metilfenol, } 356.15 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 58.7 \pm 0.4 (u)$	
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{vzp}H_m \Delta_{vzp}H_m (3\text{-cloro-4-metilfenol, } 356.15 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 58.7 \pm 1.3 (U, k = 3.18, \text{ nivel de confianza } 0.95)$	

Tabla 19. Datos experimentales y entalpía de vaporización del 4-cloro-2-metilfenol.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(dm/dt \cdot T)$
Serie 1				
358.15	14.2758	7.055	2.792	-12.889
360.15	14.1870	7.806	2.777	-12.782
362.15	14.0882	8.667	2.761	-12.672
364.15	13.9791	9.559	2.746	-12.568
366.15	13.8583	10.525	2.731	-12.467
368.15	13.7261	11.592	2.716	-12.364
370.15	13.5800	12.743	2.702	-12.264
372.15	13.4202	13.974	2.687	-12.167
374.15	13.2454	15.270	2.673	-12.073
376.15	13.0533	16.653	2.659	-11.981
378.15	12.8444	18.167	2.644	-11.888
Serie 2				
358.15	13.5157	7.079	2.792	-12.885
360.15	13.4270	7.829	2.777	-12.779
362.15	13.3278	8.644	2.761	-12.674
364.15	13.2177	9.579	2.746	-12.566
366.15	13.0963	10.690	2.731	-12.451
368.15	12.9627	11.622	2.716	-12.362
370.15	12.8172	12.829	2.702	-12.258
372.15	12.6567	13.998	2.687	-12.165
374.15	12.4820	15.437	2.673	-12.062
376.15	12.2886	16.683	2.659	-11.979
378.15	12.0788	18.228	2.644	-11.885
Serie 3				
358.15	17.9861	6.977	2.792	-12.900
360.15	17.8965	8.040	2.777	-12.752
362.15	17.7976	8.758	2.761	-12.661
364.15	17.6866	9.461	2.746	-12.578
366.15	17.5633	10.658	2.731	-12.454
368.15	17.4338	11.851	2.716	-12.342
370.15	17.2848	12.826	2.702	-12.258
372.15	17.1206	14.348	2.687	-12.140
374.15	16.9381	15.387	2.673	-12.065
376.15	16.7446	17.045	2.659	-11.957
378.15	16.5303	18.382	2.644	-11.877
Serie 4				
358.15	16.0553	7.408	2.792	-12.840
360.15	15.9615	8.091	2.777	-12.746
362.15	15.8561	8.607	2.761	-12.679
364.15	15.7460	10.034	2.746	-12.520

366.15	15.6199	10.958	2.731	-12.426
368.15	15.4844	12.097	2.716	-12.322
370.15	15.3361	13.154	2.702	-12.233
372.15	15.1652	14.677	2.687	-12.118
374.15	14.9830	15.438	2.673	-12.062
376.15	14.7917	17.393	2.659	-11.937
378.15	14.5726	18.472	2.644	-11.872
Serie 1 $\ln(\frac{dm}{dt T}) \ln(\frac{dm}{dt T}) = 6.1-6785.4/T$; $r^2 = 0.9998$; $\sigma_a = 0.1$; $\sigma_b = 32.7$; $\Delta_{vap}H_m \Delta_{vap}H_m$ (368.15 K)/kJ·mol ⁻¹ = 56.4 ± 0.3				
Serie 2 $\ln(\frac{dm}{dt T}) \ln(\frac{dm}{dt T}) = 6.1-6798.0/T$; $r^2 = 0.9995$; $\sigma_a = 0.1$; $\sigma_b = 51.1$; $\Delta_{vap}H_m \Delta_{vap}H_m$ (368.15 K)/kJ·mol ⁻¹ = 56.5 ± 0.4				
Serie 3 $\ln(\frac{dm}{dt T}) \ln(\frac{dm}{dt T}) = 6.3-6874.4/T$; $r^2 = 0.9982$; $\sigma_a = 0.3$; $\sigma_b = b$ 98.4; $\Delta_{vap}H_m \Delta_{vap}H_m$ (368.15 K)/kJ·mol ⁻¹ = 57.2 ± 0.8				
Serie 4 $\ln(\frac{dm}{dt T}) \ln(\frac{dm}{dt T}) = 6.0-6732.0/T$; $r^2 = 0.9966$; $\sigma_a = 0.4$; $\sigma_b = 132.0$; $\Delta_{vap}H_m \Delta_{vap}H_m$ (368.15 K)/kJ·mol ⁻¹ = 56.0 ± 1.1				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{vap}H_m \Delta_{vap}H_m$ (4-cloro-2-metilfenol, 368.15 K) >/kJ·mol ⁻¹ = 56.5 ± 0.5 (u)				
Promedio ponderado: $\langle \Delta_{vap}H_m \Delta_{vap}H_m$ (4-cloro-2-metilfenol, 368.15 K) >/kJ·mol ⁻¹ = 56.5 ± 1.6 (U, k = 3.18, nivel de confianza 0.95)				

Las entalpías de vaporización obtenidas a temperatura media experimental se ajustaron a la temperatura de fusión mediante la ecuación 31, para posteriormente poder calcular la entalpía de sublimación a la temperatura de fusión (ecuación 32) y a 298.15 K (ecuación 33). Éstas ecuaciones fueron propuestas por Chickos y colaboradores [83]. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 20. La incertidumbre de cada uno de los datos corresponde a una incertidumbre expandida con un nivel de confianza del 95%.

$$\Delta_{vap}H_m(T_{fus}) = \Delta_{vap}H_m(T_{vap}) - [-0.0642 \cdot (T_{vap} - T_{fus})] \quad (37)$$

$$\Delta_{sub}H_m(T_{fus}) = \Delta_{fus}H_m(T_{fus}) + \Delta_{vap}H_m(T_{fus}) \quad (38)$$

$$\Delta_{sub}H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{sub}H_m(T_{fus}) - [-0.032 \cdot (T_{fus} - 298.15 \text{ K})] \quad (39)$$

$$\Delta_{sub}H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{sub}H_m(T_{fus}) - [-0.032 \cdot (T_{fus} - 298.15 \text{ K})] \quad (39)$$

Tabla 20. Valores de entalpías de cambio de fase a la temperatura experimental y la entalpía de sublimación a temperatura de 298.15 K.

Compuesto	$\frac{T_{fus}}{K}$	$\frac{\Delta_{fus}H_m(T_{fus})}{kJ \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{T_{med}}{K}$	$\frac{\Delta_{vap}H_m(T_{med})}{kJ \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{vap}H_m(T_{fus})}{kJ \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{sub}H_m(T_{fus})}{kJ \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{sub}H_m(298.15 \text{ K})}{kJ \text{ mol}^{-1}}$
-----------	---------------------	--	---------------------	--	--	--	---

⁸³[] J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 271.

4CI3MF	337.16	20.99 ± 0.57	370.15	57.6 ± 0.4	59.7 ± 0.4	80.7 ± 0.6	82.0 ± 1.3
3CI4MF	325.17	16.85 ± 0.28	356.15	58.7 ± 0.4	60.7 ± 0.4	77.5 ± 0.5	78.4 ± 1.1
4CI2MF	321.73	18.85 ± 0.12	368.15	56.5 ± 0.5	59.5 ± 0.5	78.3 ± 0.6	79.1 ± 1.3

Al analizar los datos obtenidos, se observa que la tendencia en cuanto a los valores de entalpía de vaporización difiere de la observada en las entalpías de fusión de los compuestos de estudio. Esto significa que las interacciones intermoleculares presentes en el compuesto 3-cloro-4-metilfenol en fase líquida son mayores que la de los otros isómeros en fase líquida.

5.4 Entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa

La entalpía de formación de la fase gaseosa representa la energía en forma de calor asociada a la formación de un mol de compuesto en fase gaseosa a partir de sus elementos, todos ellos en estado estándar y a una temperatura de referencia. La entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa a $T = 298.15$ K de cada compuesto estudiado se calculó con la ecuación 34, mediante la adición de la entalpía de formación molar estándar en fase sólida y la entalpía de cambio de fase molar estándar a 298.15 K.

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, l, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{cr}, l}^{\text{E}} H_m^\circ(298.15 \text{ K}). \quad (40)$$

En la tabla 21 se muestran los resultados experimentales de las entalpías de formación molar estándar en fase sólida 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.

Tabla 21. Entalpías de formación molar estándar en fase cristalina, entalpías de sublimación molar estándar y entalpías de formación en fase gaseosa de los compuestos estudiados, a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$.

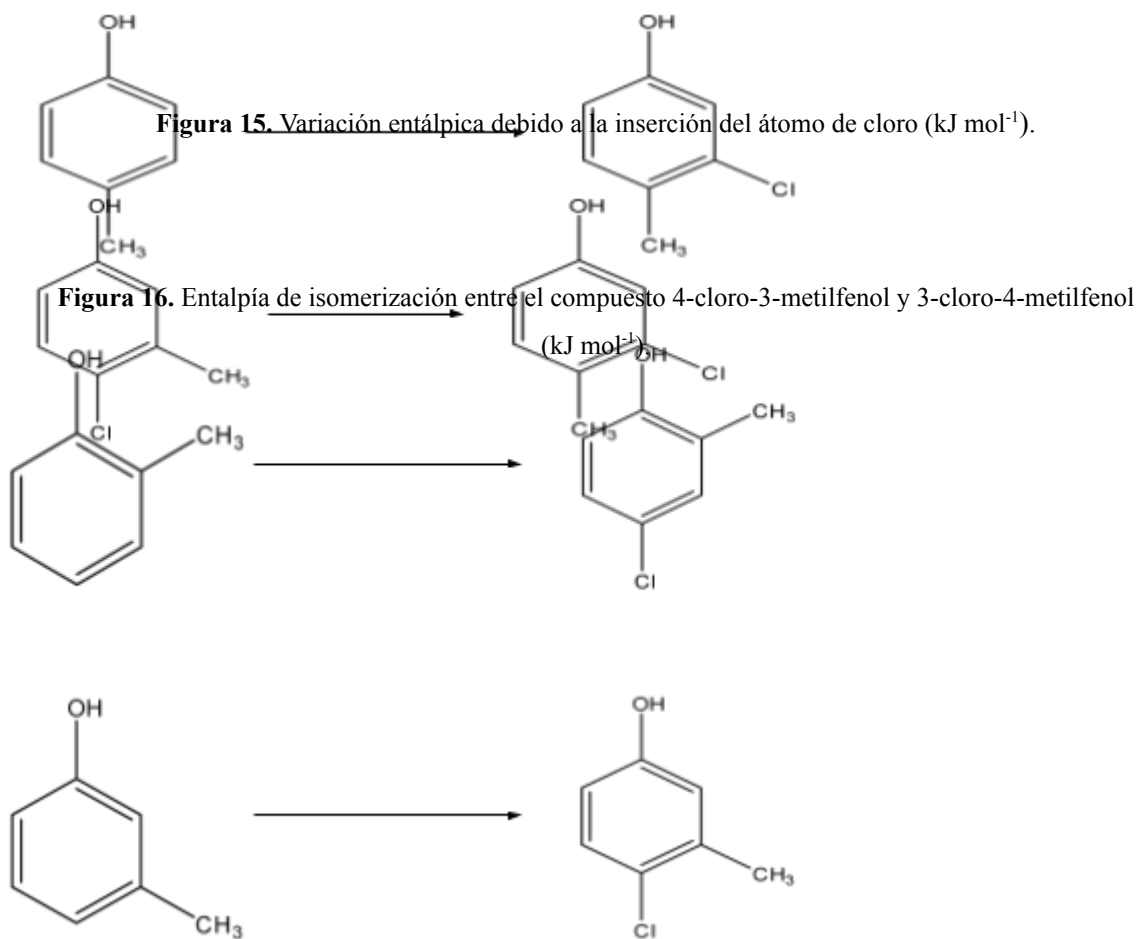
Compuesto	$\frac{-\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
4Cl3MF	243.96 ± 1.15	82.0 ± 1.3	162.0 ± 1.7
3Cl4MF	247.44 ± 1.23	78.4 ± 1.1	169.0 ± 1.6
4Cl2MF	244.46 ± 1.09	79.1 ± 1.3	165.4 ± 1.7

Analizando los valores de las entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa se observa que el compuesto 3-cloro-4-metilfenol es entálpicamente el más estable de los tres compuestos. Esto implica que en la molécula, la naturaleza de los enlaces e interacciones son de mayor energía que en los otros compuestos. Para este caso pudiera deberse principalmente a un efecto de resonancia; ya que la posición de los sustituyentes en este compuesto establece una estructura de resonancia más favorable.

La variación en estos valores es al menos en parte debido a la carga parcial negativa mayor en el carbono del anillo aromático unido al grupo metilo, el cual es un donador de electrones tipo σ , cuando el metilo está en posición *orto* o *para* con respecto al grupo hidroxilo que es un donador de electrones tipo π . Además, existen efectos de deslocalización de electrones de tipo π estabilizadores entre el sistema aromático de tipo π y el átomo de cloro, el cual es un donante débil de electrones de tipo π ; la posición del átomo de cloro en la posición 3 o 5 respecto al hidroxilo es favorecida.

La estabilidad entálpica del compuesto 4-cloro-2-metilfenol se debe principalmente a la presencia de interacciones intramoleculares de tipo puente de hidrógeno entre el átomo de hidrógeno del grupo metilo y el grupo hidroxilo.

A partir de los valores de entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa de los compuestos 2, 3 y 4 metilfenol [⁸⁴] es posible calcular la variación entálpica debido a la inserción del átomo de cloro en la estructura molecular. En este trabajo se observa que la inserción del átomo de cloro produce una mayor estabilidad entálpica como se muestra en la figura 15. En la figura 16 se muestra la entalpía asociada a la isomerización del compuesto 4-cloro-3-metilfenol al 3-cloro-4-metilfenol.



⁸⁴[] Cox J. D., *Pure Appl. Chem.* 2 (1961), 125.

6 CONCLUSIONES

- Se determinó experimentalmente por calorimetría diferencial de barrido (DSC) la fracción molar (x), temperatura de fusión (T_{fus}) y entalpía de fusión ($\Delta_{\text{fus}}H$), así como la capacidad calorífica (C_p) de cada uno de los compuestos. Se observa que el compuesto 4-cloro-3-metilfenol presenta una entalpía de fusión mayor, lo cual indica que existe un mayor número de interacciones intermoleculares en fase cristalina con respecto a los demás compuestos. Todas las determinaciones muestran una baja incertidumbre.
- Se implementó una metodología experimental en el laboratorio de termoquímica de la BUAP para determinar energías de combustión de compuestos con cloro. La metodología fue establecida a partir de la combustión del ácido *p*-clorobenzoico, el cual es considerado un estándar secundario para compuestos con cloro.
- El valor de la energía de combustión obtenida para el ácido *p*-clorobenzoico en este trabajo, concuerda con los valores reportados por otros investigadores lo cual indica que el calorímetro de combustión trabaja con la exactitud requerida.
- Los valores de las entalpías de formación en fase sólida fueron calculados a partir de los valores de energía de combustión molar estándar de cada uno de los compuestos. Los resultados presentan bajas incertidumbres. El compuesto que libera mayor energía en su reacción de formación en fase cristalina es el compuesto 3-cloro-4-metilfenol.
- Se derivó la entalpía de sublimación $\Delta_{\text{sub}}H$ de cada uno de los compuestos a partir de los valores de entalpía de vaporización determinadas por termogravimetría. Los valores de entalpía de vaporización indican que en fase líquida el compuesto

3-cloro-4-metilfenol presenta mayor número de interacciones intermoleculares que los isómeros.

- En fase gaseosa, el compuesto 3-cloro-4-metilfenol es entálpicamente el más estable de los tres compuestos. Esto se debe principalmente a un efecto de resonancia; ya que la posición de los sustituyentes en este compuesto favorecen el flujo neto de los electrones.
- Se derivó la variación entálpica asociada a la isomerización del compuesto 4-cloro-3-metilfeno al 3-cloro-4-metilfeno en fase gaseosa.

7 BIBLIOGRAFIA