



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

T E S I S

“TERMOQUÍMICA DE NITROBENZALDEHÍDOS, NITROBENZAMIDAS Y  
METILBENZAMIDAS”

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
QUÍMICAS: AREA FISICOQUÍMICA

PRESENTA

M. C. ARTURO XIMELLO HERNÁNDEZ

ASESOR DE TESIS

DR. HENOC FLORES SEGURA

Diciembre 2015

H. Puebla de Z.

## Índice

<b>Capítulo 1</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Objetivos</b>	<b>5</b>
1.1.2 Objetivo General	5
1.1.3 Objetivos Particulares	5
<b>Capítulo 2</b>	<b>6</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>6</b>
<b>2.1 Compuestos de estudio</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido</b>	<b>8</b>
2.2.1 DTA Clásico	9
2.2.2 DTA Boersma	10
2.2.3 DSC de flujo de calor	11
2.2.4 DSC de compensación de potencia	13
2.2.5 Determinación de la pureza	15
<b>2.3 Efusión de Knudsen</b>	<b>21</b>
<b>2.4 Termogravimetría</b>	<b>27</b>
2.4.1 Análisis cinético del proceso de evaporación	28
2.4.2 Presión de vapor	32
2.4.3 Factores que afectan a la termogravimetría	36
<b>2.5 Calibración de los dispositivos calorimétricos</b>	<b>37</b>
2.5.1 Calibración del calorímetro diferencial de barrido	38
2.5.2 Calibración del analizador termogravimétrico	40
2.5.3 Calibración del calorímetro isoperibólico de combustión	42
<b>Capítulo 3</b>	<b>45</b>
<b>3. Desarrollo Experimental</b>	<b>45</b>

<b>3.1 Purificación de compuestos</b>	<b>45</b>
<b>3.2 Calorimetría diferencial de Barrido</b>	<b>46</b>
3.2.1 Pureza, temperatura y entalpía de fusión	46
3.2.2 Capacidad Calorífica	47
<b>3.3 Calorimetría de combustión</b>	<b>49</b>
<b>3.4 Termogravimetría</b>	<b>54</b>
<b>Capítulo 4</b>	<b>60</b>
<b>4. Resultados experimentales y discusión</b>	<b>60</b>
<b>4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido</b>	<b>60</b>
4.1.1 Pureza, temperatura y entalpía de fusión.	60
4.1.2 Capacidad calorífica	69
<b>4.2 Calorimetría de Combustión</b>	<b>78</b>
4.2.1 Determinación de la entalpía de formación en fase sólida a $T = 298.15 \text{ K}$	90
<b>4.3 Termogravimetría</b>	<b>96</b>
4.3.1 Determinación de la constante de vaporización	96
4.3.2 Validación del procedimiento experimental	102
4.3.3 Determinación de las presiones de vapor y entalpías de vaporización	105
4.3.4 Corrección de la entalpía de cambio de fase a $T = 298.15 \text{ K}$	116
<b>4.4 Determinación de la entalpía de formación en fase gaseosa a <math>T = 298.15 \text{ K}</math></b>	<b>118</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>125</b>
<b>bibliografía</b>	<b>127</b>
<b>Apéndice 1</b>	<b>133</b>
<b>Apéndice 2</b>	<b>139</b>

# CAPÍTULO 1

## 1. Introducción

En los últimos años se ha visto una variación de los parámetros de temperatura y precipitación en todo el planeta, los cuales pueden ir variando año con año, debido entre otras cosas a la concentración creciente de gases de efecto invernadero en la atmósfera terrestre provocado principalmente por la quema de combustibles. Estos cambios pueden provocar efectos locales y globales como una grave sequía, inundaciones, pérdida en la productividad agrícola, contaminación ambiental entre otros.

La temperatura de los procesos que se llevan a cabo en la naturaleza juega un papel muy importante en el desarrollo del planeta. Las diversas áreas de las ciencias naturales hacen mucho énfasis en estudiar los factores que influyen en el aumento o disminución de la temperatura en los diversos procesos físicos, químicos o biológicos. La temperatura es por lo tanto, una magnitud de gran importancia dentro de la fisicoquímica, ya que influye de manera directa en la magnitud de propiedades como el volumen, la solubilidad, la presión de vapor, el color, la conductividad eléctrica, entre otros. En la termodinámica, la temperatura surge a partir de la ley cero, la cual afirma que es una medida de la energía cinética promedio de los átomos o moléculas de un sistema. La temperatura controla el flujo de calor entre dos sistemas termodinámicos, por ejemplo dos gases, donde la velocidad de las partículas se describe por la distribución de Boltzmann. De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, la temperatura es la variación de la energía interna cuando existe un incremento en la entropía, y se expresa como en la ecuación 1:

$$T \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (1)$$

Como se observa en la ecuación uno, la energía es fundamental al definir la temperatura de un sistema. Es por ello que la obtención de la energía es de suma importancia en los diferentes sistemas presentes en la naturaleza. Para realizar la determinación de la energía, la termodinámica se ayuda de la calorimetría. La calorimetría es el conjunto de los métodos experimentales utilizados en termoquímica para determinar los cambios de energía asociados a algún proceso específico, a partir de la medición directa o indirecta de la energía involucrada. Para realizar las mediciones de las transferencias de energía en forma de calor y trabajo de los sistemas, la calorimetría se apoya de la ley de la conservación de la energía o primera ley de la termodinámica. La conservación de la energía afirma que existe una cierta cantidad que llamamos energía interna que no cambia en el universo (valor numérico) a pesar de los múltiples cambios presentes en la naturaleza (un proceso determinado). La conservación de la energía nos da una idea de

cómo la energía puede ser transferida y que a pesar del tipo de transferencia, la cantidad siempre será la misma para un proceso determinado [1]. La primera ley de la termodinámica relaciona las formas de transferencia de energía (trabajo y calor) como se observa en la ecuación 2. Esta ecuación se utiliza dependiendo de las condiciones experimentales en las que se lleva a cabo el proceso.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2)$$

También, la energía que posee un compuesto o material se puede correlacionar con su estructura molecular, a partir de sus propiedades termodinámicas. La correlación entre la energía y la estructura que poseen los compuestos, permite estudiar la influencia que tienen diferentes compuestos en presencia de otros, la influencia de diferentes sustituyentes o la influencia de grupos funcionales en una familia de compuestos. Es por ello que muchos científicos se han dado a la tarea de investigar las propiedades de los compuestos, principalmente las propiedades termodinámicas. El estudio de las propiedades termodinámicas nos permite por lo tanto predecir propiedades como volatilidad, aromaticidad, reactividad, energías de enlace, estabilidad relativa entre otros. Y también, es posible implementar nuevas rutas de síntesis de compuestos, obtener energías de reacción lo que permite el diseño de reactores y el control termodinámico de un proceso determinado.

Debido al enorme número de compuestos existentes, es imposible determinar experimentalmente las propiedades termodinámicas de todos los compuestos, razón por la cual, se estudian solo compuestos clave, los cuales proporcionan valores de referencia. Posteriormente a partir de los valores de referencia se obtienen propiedades de interés sin realizar la determinación experimental. También debido al enorme número de compuestos, uno de los objetivos de la termodinámica es la de proveer valores numéricos del calor de formación de compuestos químicos bajo condiciones de temperatura y presión bien definidos. Además, el campo dentro de la termodinámica es tan amplio que el termoquímico puede contribuir con la mejora de la exactitud de los datos ya reportados hasta la determinación de nuevos valores, obtenidos para el gran número de compuestos que no tienen reportadas sus propiedades termodinámicas.

Dentro de las propiedades termoquímicas de mayor interés, destacan la entalpía de sublimación y la entalpía de formación en fase gaseosa. La entalpía de sublimación relaciona las interacciones intermoleculares presentes en una estructura cristalina; mientras que la entalpía de formación en fase gaseosa relaciona el efecto intrínseco de su estructura molecular y no depende del medio que lo rodea. La entalpía de formación se define como la variación de entalpía correspondiente a la formación de un mol de sustancia en su estado estándar a partir de sus elementos en su forma más estable. La

determinación experimental de manera directa de la entalpía de formación para todos los compuestos no es posible. Por lo tanto, la determinación de la entalpía, generalmente se realiza a partir de un procedimiento indirecto, donde se pueda medir el calor asociado a una reacción del compuesto de interés, la cual se descomponga en productos cuyos contenidos energéticos sean conocidos. Además es necesario conocer la estequiometría de la reacción de manera precisa ya que es importante en reacciones que proceden limpiamente en una dirección para formar productos fácilmente analizables. Esto se puede lograr, debido a que la energía es una función de estado y por lo tanto no depende de la ruta que se trace para determinarla si se conoce perfectamente el estado inicial y final del sistema. Los termoquímicos interesados en compuestos orgánicos han puesto mucha atención en una reacción que puede determinar la entalpía de formación de forma indirecta: la reacción de combustión. Una reacción de combustión consiste en la oxidación completa de un compuesto o material en presencia de un exceso de oxidante (comúnmente oxígeno) de alta pureza. Este método se ha desarrollado a tal grado que tiene mucha precisión y exactitud, lo cual ha permitido que se reporten un gran número de valores de entalpías de formación de compuestos orgánicos [2, 3]. Experimentalmente, las reacciones de combustión se llevan a cabo en un calorímetro, donde se mide el cambio de la temperatura del sistema debido a una reacción de combustión. El experimento se lleva a cabo a volumen constante y se determina la energía asociada al proceso con la ecuación 3:

$$dU = C_v dT \quad (3)$$

Por otro lado, actualmente existe un enorme desarrollo en la síntesis de nuevos compuestos con estructuras, características y aplicaciones específicas. Gracias a esto, el estudio de los compuestos no solo se realiza de acuerdo a las aplicaciones que tienen, sino también, en la estructura, las propiedades y la energía. La síntesis de estos compuestos puede llevarse a cabo en altos o bajos rendimientos. Esto ha provocado que los dispositivos calorimétricos se miniaturicen para la obtención de las propiedades termodinámicas. La miniaturización de los dispositivos calorimétricos le proporciona a la calorimetría un reto para construir nuevos dispositivos calorimétricos que utilicen pequeñas cantidades de compuesto y se obtengan valores experimentales con una alta precisión y exactitud. El diseño de un dispositivo calorimétrico y de la reacción que se llevará a cabo en él, se determina en gran parte por la naturaleza de la reacción y por las propiedades físicas de los reactivos y productos. La determinación de la transferencia de energía en forma de calor en un sistema calorimétrico se realiza principalmente por tres métodos, los cuales son:

1. A partir de la medición de un cambio de temperatura provocada por una reacción.

2. A partir de la medición de una diferencia de potencial eléctrico suministrada para mantener el sistema en condiciones isotérmicas.
3. A partir de la medición de la diferencia de temperatura entre dos sistemas cuando se aplica un potencial fijo.

De las tres formas para medir la transferencia de energía en forma de calor, el método donde se mide el aumento de la temperatura provocada por una reacción es el más utilizado por su viabilidad de operación, la resolución en las mediciones y por el tiempo en el que se lleva a cabo la medición [4]. De manera general, para el diseño de estos sistemas calorimétricos es necesario tomar en cuenta los factores que afectan las mediciones, principalmente el recipiente calorimétrico, los alrededores y el medio para iniciar la reacción.

En este trabajo se utilizaron dispositivos calorimétricos con los que se obtuvieron las diferentes propiedades termoquímicas que relacionan las interacciones presentes en una determinada estructura molecular. Los compuestos que se estudiaron pertenecen a las familias de la benzamida y el benzaldehído, que presentan en su estructura átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, los cuales tienen una amplia gama de aplicaciones y no están reportadas sus propiedades termoquímicas. Debido a su importancia biológica, este trabajo pretende como primera instancia, contribuir a la base de datos de propiedades termoquímicas. Estos resultados a su vez, permitirán establecer los tipos de interacciones presentes entre los grupos funcionales de las estructuras moleculares en estudio.

De manera general, este trabajo se encuentra estructurado en cinco capítulos de la siguiente manera:

En el capítulo uno se describe una introducción al trabajo.

En el capítulo dos se describen los compuestos de estudio, así como las técnicas y dispositivos utilizados en el trabajo.

En el capítulo tres se menciona el desarrollo experimental implementado en cada uno de los dispositivos calorimétricos para la determinación de las propiedades termoquímicas.

En el capítulo cuatro se presentan los valores experimentales de las propiedades termoquímicas obtenidas durante el desarrollo experimental y se realiza un análisis para explicar la relación de los valores experimentales con la estructura molecular de cada uno de los compuestos.

Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas de este trabajo, las referencias utilizadas y los apéndices.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.2 Objetivo General**

Realizar un estudio termoquímico de seis derivados de la benzamida y tres del benzaldehído para determinar entalpías de formación en fase gaseosa y establecer la relación que existe entre la variación de la posición de un grupo funcional con su energía de formación.

### **1.1.3 Objetivos Particulares**

1. Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) determinar la pureza, temperatura de fusión, entalpía de fusión y capacidad calorífica de los compuestos involucrados.
2. Aplicar la metodología desarrollada en el laboratorio para la determinación de energías de combustión a los derivados de la benzamida y benzaldehído.
3. Utilizar un sistema termogravimétrico y aplicando el método de Langmuir determinar la entalpía de vaporización y calcular la entalpía de sublimación de los compuestos de estudio.
4. A partir de la información obtenida experimentalmente, determinar los valores de la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa y establecer la influencia energética asociada al cambio en la posición de los grupos funcionales sobre la estructura base de los compuestos.
5. Contribuir con valores experimentales a la base de datos de propiedades termoquímicas.

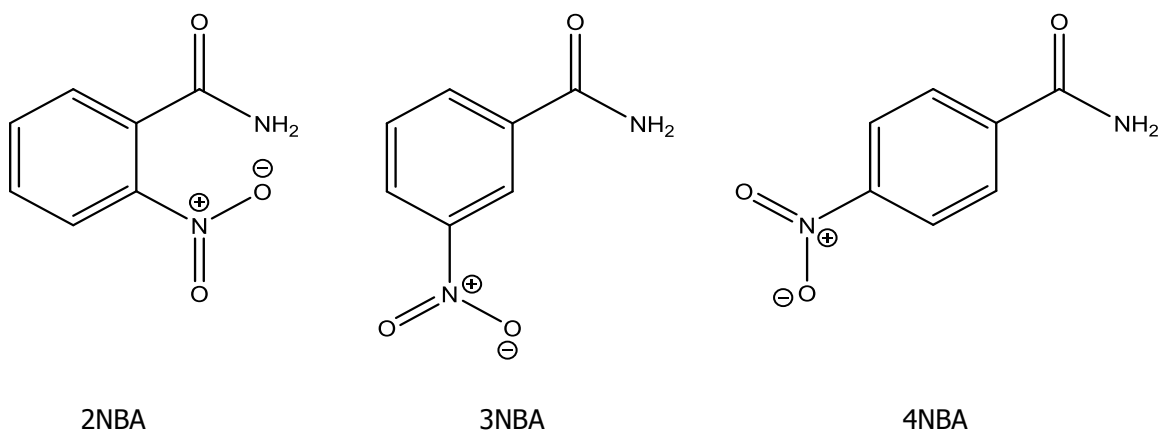


## CAPÍTULO 2

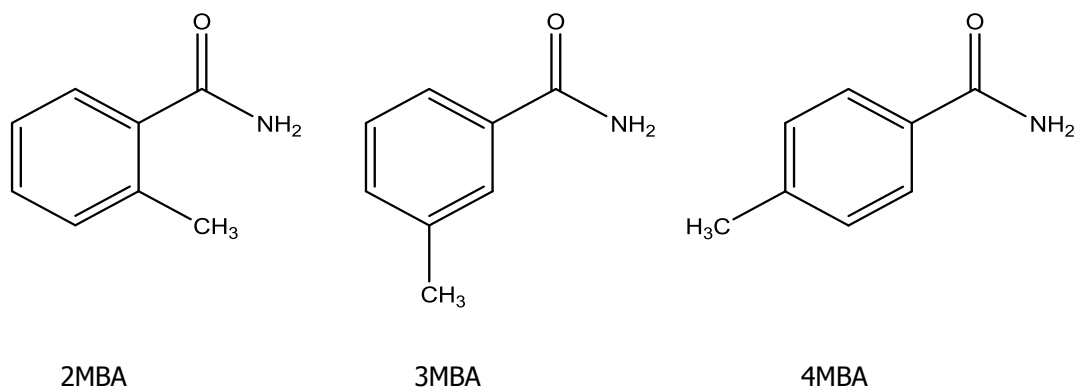
### 2. Antecedentes

#### 2.1 Compuestos de estudio

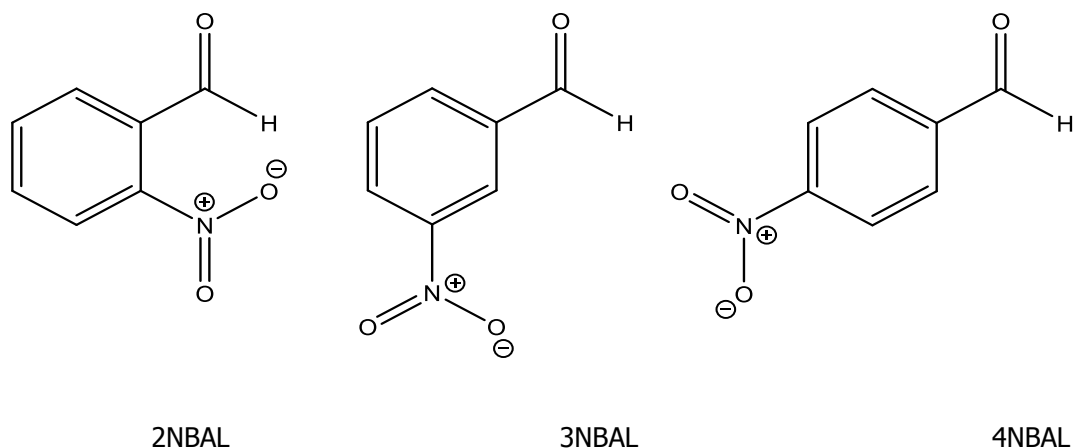
Los compuestos que se estudiaron en este trabajo son derivados de la benzamida y del benzaldehído, a saber, 2-nitrobenzamida (2NBA), 3-nitrobenzamida (3NBA), 4-nitrobenzamida (4NBA), 2-metilbenzamida (2MBA), 3-metilbenzamida (3MBA), 4-metilbenzamida (4MBA), 2-nitrobenzaldehído (2NBAL), 3-nitrobenzaldehído (NBAL) y 4-nitrobenzaldehído (4NBAL). Los derivados de la benzamida son las nitrobenzamidias y las metilbenzamidias, los cuales están formados por un anillo bencénico unido a una amida primaria, además presentan un grupo nitro o metilo en las posiciones 2, 3 y 4 del anillo aromático. Los derivados del benzaldehído son los nitrobenzaldehídos, estos compuestos están formados por un anillo bencénico unido a un aldehído, además tienen un grupo nitro en las posiciones 2, 3 y 4 del anillo bencénico. Los compuestos de estudio se muestran en las figuras 1, 2 y 3.



**Figura 1.** Derivados de la benzamida. 2-nitrobenzamida (2NBA), 3-nitrobenzamida (3NBA) y 4-nitrobenzamida (4NBA).



**Figura 2.** Derivados de la benzamida. 2-metilbenzamida (2MBA), 3-metilbenzamida (3MBA) y 4-metilbenzamida (4MBA).



**Figura 3.** Derivados del benzaldehído. 2-nitrobenzaldehído (2NBAL), 3-nitrobenzaldehído (3NBAL) y 4-nitrobenzaldehído (4NBAL).

Los derivados de la benzamida presentan actividad antibacteriana y fungicida. En este tipo de compuestos la presencia del grupo nitro en el anillo de benceno aumenta la actividad antimicrobiana. Estos compuestos se utilizan también como agentes anti arrítmicos, como inhibidores de citosinas, en la escisión fotoquímica del ADN, además de utilizarse en el tratamiento de desórdenes neurodegenerativos, entre otros [5-11]. Los nitro derivados del benzaldehído se utilizan como intermediarios en la preparación de compuestos químicos específicos, en la preparación de colorantes, pesticidas, materiales ópticos no lineales, drogas farmacéuticas, bases de Schiff, además de utilizarse como metabolitos de la cipermetrina, entre otros [12-27]. En particular el 2-nitrobenzaldehído se ha usado en reacciones fotoquímicas y es un producto intermediario clave para productos farmacéuticos. Asimismo, muchos compuestos nitro aromáticos son muy peligrosos para la salud humana, presentan alta toxicidad, son poco biodegradables y algunos tienen

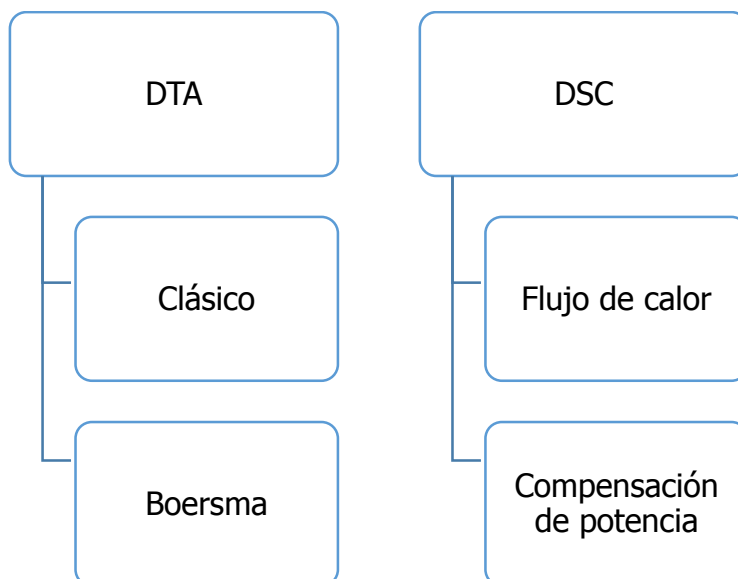
propiedades mutagénicas. En especial, la presencia del grupo nitro en la estructura juega un papel importante en la actividad biológica [28-32].

Debido a la gran importancia y gran número de aplicaciones de estos compuestos, resulta interesante mencionar que los compuestos de estudio no tienen reportadas sus propiedades termodinámicas. En este trabajo se realiza la determinación de propiedades termoquímicas con el fin de mejorar el entendimiento del comportamiento de estas sustancias.

## **2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido**

En el último siglo, los científicos se han dado la tarea de investigar minuciosamente a los materiales cuando se someten a transformaciones físicas y químicas provocados por un calentamiento o enfriamiento y a los cambios de energía implicados en dichos procesos. Es por ello que se han desarrollado diversos tipos de instrumentos que llevan a cabo estas mediciones, dentro de los cuales podemos mencionar el DTA (análisis térmico diferencial) y el DSC (calorimetría diferencial de barrido), por sus siglas en inglés, respectivamente. En el análisis térmico diferencial, una muestra y un material de referencia se someten a un calentamiento programado y se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. En este tipo de análisis existe un aumento o disminución en la temperatura de la muestra con respecto a la temperatura de referencia, la cual, se atribuye a la emisión de energía (transición exotérmica) o la absorción de energía (transición endotérmica) del compuesto de interés. El DTA fue utilizado por muchos años, pero los científicos deseaban obtener datos calorimétricos cuantitativos directos, en lugar de datos termométricos indirectos, por lo que los dispositivos se fueron mejorando poco a poco hasta que surgió un nuevo tipo de análisis. Este nuevo tipo de sistema fue llamado DSC el cual fue creado en 1963 por la compañía Perkin – Elmer cuando patentó su DSC1. El DSC brinda una medición calorimétrica directa de las energías de transición del compuesto de interés y por lo tanto mejora la utilidad de la técnica DTA para el análisis cuantitativo. El sistema DSC mide la diferencia de energía requerida para mantener una muestra y una referencia a la misma temperatura durante todo el experimento. Cuando ocurre una transición endotérmica, la energía absorbida por la muestra se compensa aumentando la energía suministrada a la muestra para mantener el equilibrio de temperatura. Debido a que esta entrada de energía es equivalente en magnitud a la energía absorbida en la transición, un registro de esta energía de equilibrio produce una medición calorimétrica directa de la energía asociada al proceso en estudio.

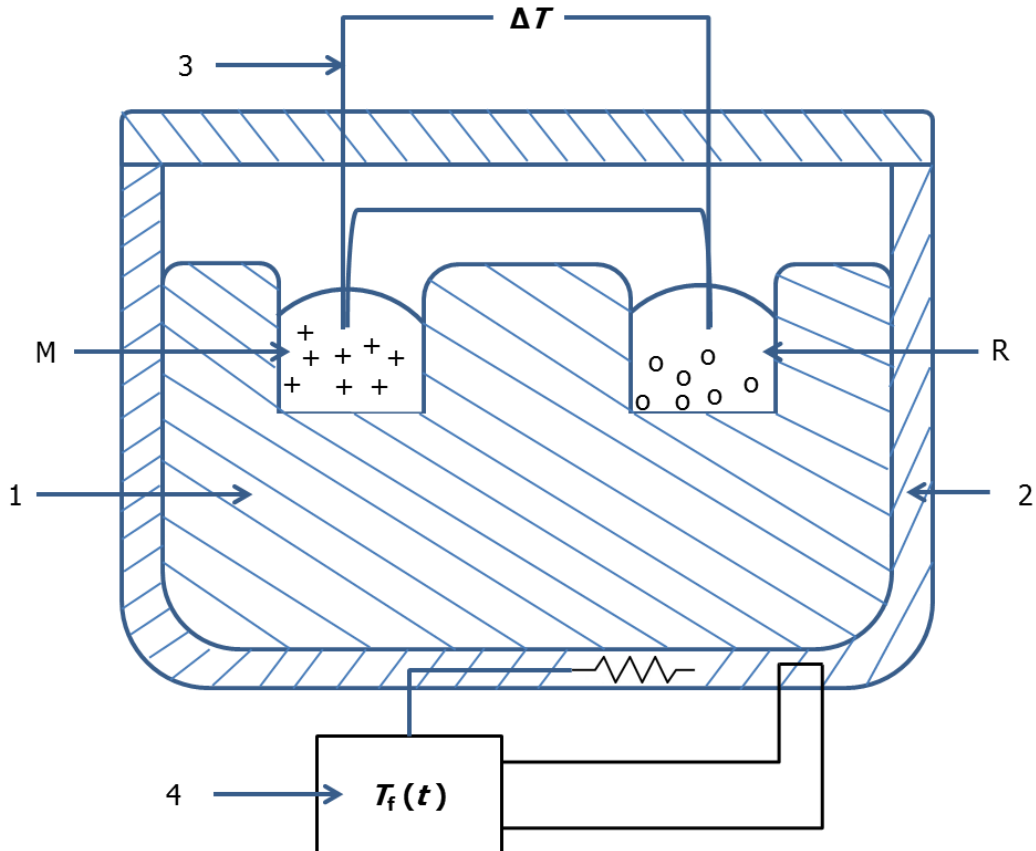
El diseño representativo de un instrumento DTA y un instrumento DSC se muestra en el esquema 1 [33].



**Esquema 1.** Clasificación de calorímetros en análisis térmico diferencial.

### 2.2.1 DTA Clásico

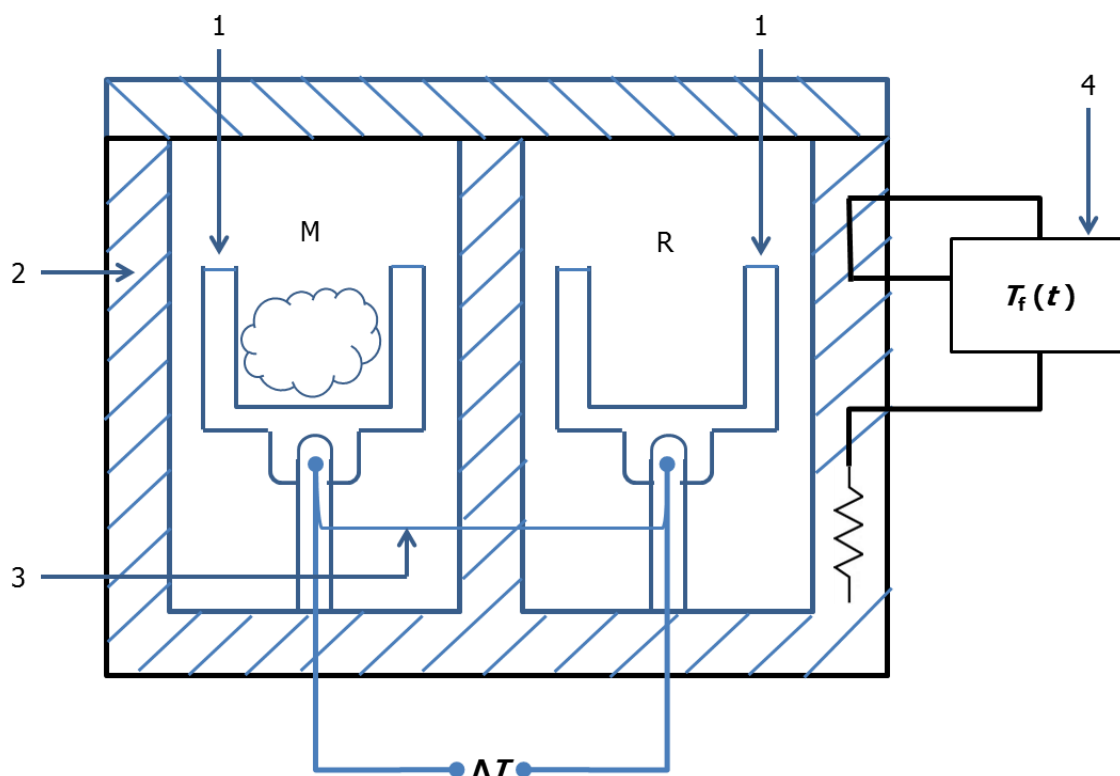
En este tipo de calorímetros se mide la diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre una muestra y una referencia cuando son sometidos a un calentamiento programado. La medición se realiza con los sensores de temperatura que se encuentran en contacto directo con la muestra y la referencia, respectivamente. El contacto directo de los sensores de temperatura con la muestra y la referencia, puede llegar a dañar a los sensores de temperatura de los portamuestras, debido a las reacciones que se llevan a cabo por el calentamiento de la muestra. Esto, hace necesaria, la calibración periódica del dispositivo para garantizar su buen funcionamiento. La resolución y sensibilidad de la señal de medición que se obtiene, es función de la resistencia térmica entre la muestra y el bloque de calentamiento, la muestra y el sensor de temperatura y por las propiedades del tipo de material con el que fue construido el bloque de calentamiento. La resolución, sensibilidad y la forma de la señal de medición, dependen de la ubicación del sensor de temperatura y de las propiedades termofísicas de la muestra. Por tanto, con esta metodología es imposible una evaluación cuantitativa del "calor" en cuestión. La alta sensibilidad y la rápida respuesta del dispositivo a las reacciones que experimenta la muestra son las ventajas de este sistema de medición. La figura 4 muestra la estructura de este tipo de dispositivos.



**Figura 4.** Equipo DTA (Clásico) con sistema de medición de bloque. 1) Bloque con cavidades para la muestra y referencia. 2) Horno. 3) Termopar diferencial. 4) Programador y controlador. M = muestra, R = material de referencia,  $T_f(t)$  = temperatura del horno en función del tiempo.

### 2.2.2 DTA Boersma

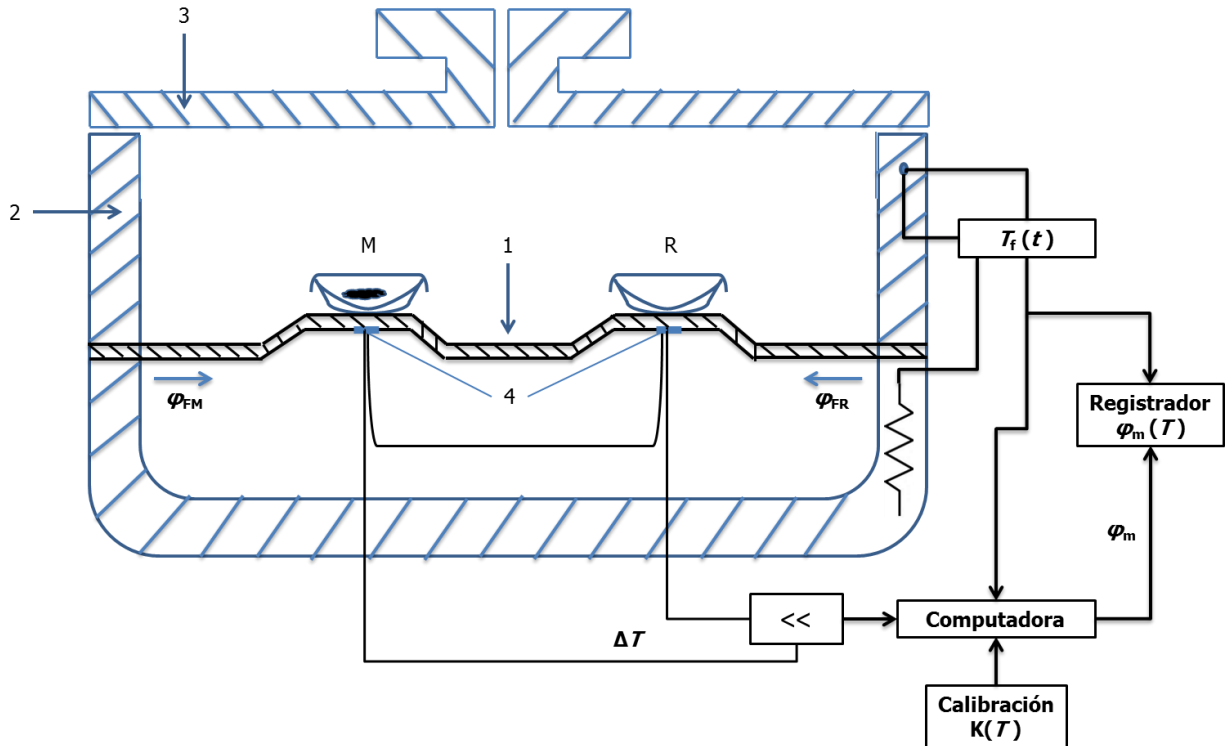
Un rasgo característico de estos calorímetros es que tienen portaceldas independientes, los cuales son puestos sobre termopares que se encuentran protegidos por tubos para evitar el contacto directo de la muestra con los sensores de temperatura. El termopar se encuentra en contacto térmico con el fondo del crisol. La figura 5 muestra de manera general el diseño de este calorímetro. En este tipo de calorímetros, la sensibilidad y la forma de la curva obtenida se ven afectadas ligeramente por las propiedades termofísicas de la muestra. La forma del pico en el termograma obtenido al final de la medición es afectada por el tipo de recipientes (portamuestras) utilizados para la muestra y la referencia, esto permite una evaluación semi-cuantitativa del calor a partir del área del pico del gráfico obtenido. El tipo de recipientes que se utilizan, depende de la cantidad, de la forma y de las propiedades de la muestra a utilizarse. Las celdas utilizadas para la muestra y la referencia pueden ser de tipo plato o microcrisoles, entre otros. Con el calorímetro tipo Boersma se puede trabajar en un intervalo amplio de temperatura, también se puede ocupar diferentes atmósferas (gases de purga o vacío). Por otro lado, el calorímetro se puede acoplar con otros dispositivos para formar un sistema simultáneo.



**Figura 5.** Equipo DTA (Boersma) con portamuestras independientes. 1) Portamuestras. 2) Horno. 3) Termopar diferencial. 4) Programador y controlador. S = muestra, R = material de referencia,  $T_f$  = temperatura del horno en función del tiempo.

### 2.2.3 DSC de flujo de calor

El rasgo característico de este sistema de medición es que el flujo de calor del horno se transfiere simétricamente a las muestras a través de un disco de conductividad térmica media. Los portamuestras se colocan en el centro de este disco simétrico. Los sensores de temperatura están integrados en el disco. Cada sensor de temperatura cubre más o menos la zona del contenedor respectivo (crisol), de modo que la calibración puede llevarse a cabo independientemente de la posición de la muestra en el interior del recipiente. Para mantener las incertidumbres de medición lo más pequeño posible, la disposición de la muestra y la referencia (o de los contenedores) y el sensor de temperatura en relación uno con otro con respecto al soporte debe ser siempre el mismo. Este tipo de calorímetros se encuentra construido con un disco que puede ser de metal, cuarzo, o cerámica. Además los sensores de temperatura son variados y pueden ser termopares, termómetros de resistencia entre otros. El uso de sensores modernos basados en materiales semiconductores permite un incremento en la sensibilidad del equipo. La figura 6 muestra el diseño de este tipo de calorímetro.



**Figura 6.** Equipo DSC (flujo de calor). 1) Disco. 2) Horno. 3) Tapa. 4) Termopar diferencial. 5) Programador y controlador. S = crisol con la muestra, R = crisol con sustancia de referencia,  $\varphi_{FM}$  = flujo de calor del horno hacia el crisol con la muestra,  $\varphi_{FR}$  = flujo de calor del horno hacia el crisol con material de referencia,  $\varphi_m$  = flujo de calor medido, K = factor de calibración.

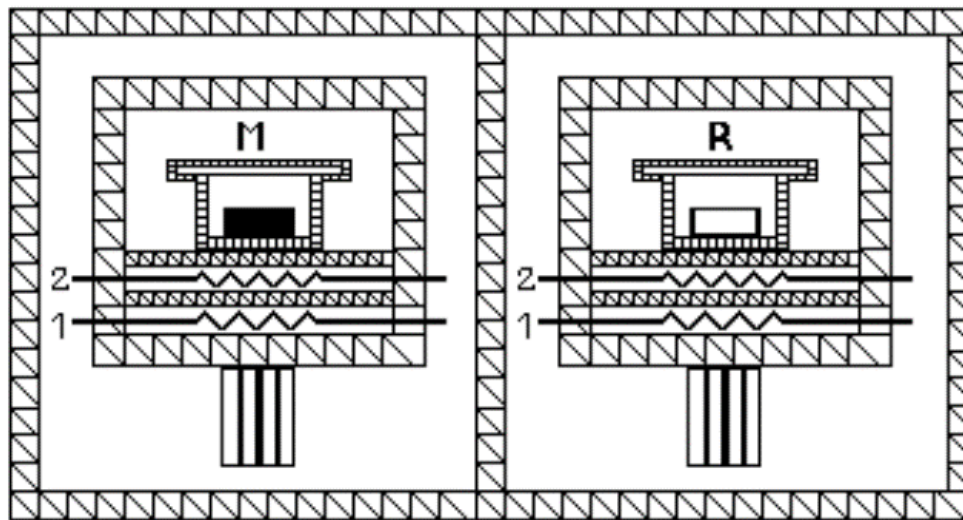
Al calentar el horno de manera lineal, el calor fluye a través del disco hacia la muestra. Cuando el sistema es simétrico (con muestras del mismo tipo), el mismo calor fluye hacia la muestra y la referencia y por lo tanto la temperatura diferencial (generalmente en forma de una diferencia de potencial eléctrico) es cero. Cuando existe un desequilibrio generado por una transición de la muestra, se produce una señal diferencial proporcional a la diferencia entre las velocidades de flujo de calor de la muestra ( $\varphi_{FM}$ ) y la referencia ( $\varphi_{FR}$ ), respectivamente, como se muestra en la ecuación 4:

$$\varphi_{FM} - \varphi_{FR} \sim - \Delta T, \quad (4)$$

donde  $\Delta T = T_M - T_R$  y el signo dependerá del tipo de proceso que se esté llevando a cabo.

### 2.2.4 DSC de compensación de potencia

Este tipo de calorímetro pertenece a la clase de compensación de calor. El calor medido es casi totalmente compensado eléctricamente, aumentando o disminuyendo la potencia de entrada para mantener los portaceldas a la misma temperatura. El sistema de medición consta de dos micro hornos idénticos que se encuentran en el interior de un bloque de aluminio termostatzado los cuales se muestran en la figura 7.



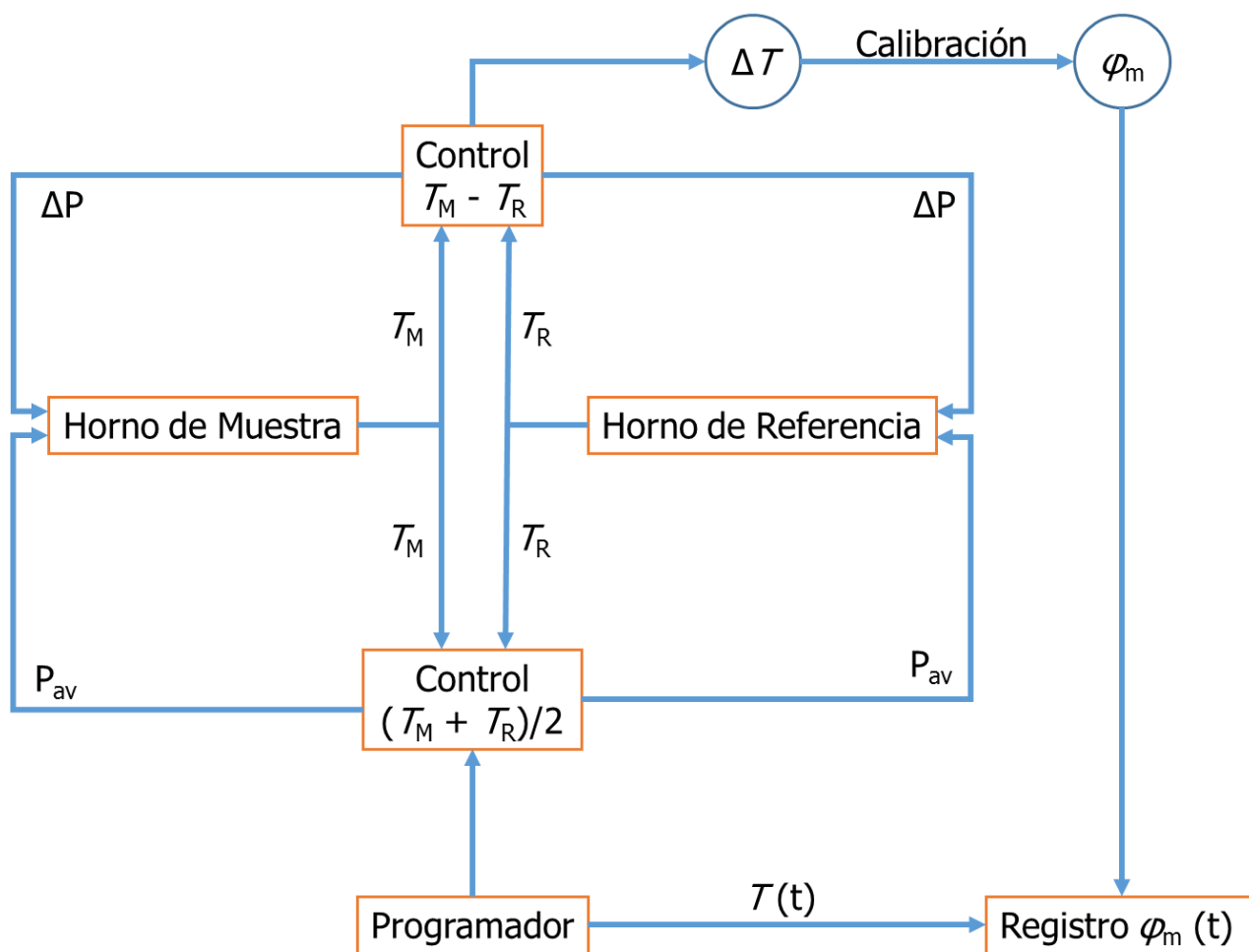
**Figura 7.** DSC de compensación de potencia (Perkin – Elmer). M = sistema de medición de la muestra. R = sistema de medición de la referencia (análogo a M). 1) Alambre de calentamiento, 2) Termómetro de resistencia de platino. Ambos sistemas de medición separados uno del otro se colocan en un bloque que se encuentra a temperatura constante.

Los hornos están hechos de una aleación de platino-iridio, cada uno de los cuales contiene una resistencia de platino como sensor de temperatura e igualmente una resistencia de platino como elemento calefactor. El micro-horno tiene 9 mm de diámetro, 6 mm de altura y una masa aproximada de 2.0 g. La constante de tiempo de este dispositivo sin celdas de muestra es de 1.5 s y el ruido isotérmico es de 2  $\mu\text{W}$ . La potencia máxima de calentamiento del horno es de aproximadamente 15 W y la velocidad máxima de calentamiento es de 500  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ . También la velocidad máxima de enfriamiento es de 200  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ , dependiendo de la diferencia de temperatura entre bloque y la muestra. El intervalo de medición se extiende de  $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $725\text{ }^{\circ}\text{C}$  dependiendo del sistema de enfriamiento que se tenga.

Durante el calentamiento, la misma potencia de calentamiento se suministra a ambos hornos a través de un circuito de control con el fin de cambiar la temperatura media de acuerdo a la velocidad de calentamiento preestablecido. Si hay simetría térmica ideal, la temperatura de ambos hornos siempre es la misma. Cuando se produce una asimetría como resultado de una reacción de la muestra, se origina una diferencia de temperatura



entre el horno que contiene a la muestra y horno que contiene a la referencia. La diferencia de temperatura obtenida es la señal de la medición y también la señal de la entrada de un segundo circuito de control. Este segundo circuito de control compensa proporcionalmente la mayor parte de la velocidad de flujo de calor de la reacción, aumentando o disminuyendo una potencia de calentamiento al horno de la muestra. La compensación de la potencia de calentamiento  $\Delta P$  es proporcional a la diferencia de temperatura restante  $\Delta T$  debido a un controlador proporcional. La integral en función del tiempo sobre la compensación de la potencia de calentamiento es proporcional al calor  $Q_r$  que fue consumido o liberado en la muestra. En la figura 8 se muestra un diagrama del funcionamiento del DSC.



**Figura 8.** Diagrama de bloques del funcionamiento del DSC (Perkin – Elmer).  $T_M$  = temperatura del horno de la muestra,  $T_R$  = temperatura del horno de referencia,  $\Delta T = T_M - T_R$ ,  $P_{av}$  = potencia de calentamiento promedio,  $\Delta P$  = compensación de potencia de calentamiento,  $\varphi_m$  = velocidad de calentamiento medido (señal medida).

En este tipo de dispositivo la velocidad de flujo de calor se asigna a la medición real de  $\Delta T$ . Las relaciones entre la compensación de potencia de calentamiento,  $\varphi_m$  y la temperatura se muestran en las ecuaciones 5 y 6:

$$\Delta P = -k_1 \cdot \Delta T \quad (5)$$

$$\varphi_m = -k_2 \cdot \Delta T \quad (6)$$

Donde  $k_1$  es un factor fijo ajustado de fábrica por el proveedor. El factor  $k_2$  puede ser cambiado en el sistema con la ayuda de un potenciómetro o ajustado por el software (calibración) y es casi independiente de los parámetros de medición como la temperatura. Este factor puede ser determinado realizando una medición de calibración a partir de  $K_1$ , donde una compensación de potencia de calentamiento siempre corresponde a un  $\Delta T$  independiente de la temperatura.

Finalmente, es importante mencionar que para realizar una buena interpretación de los resultados obtenidos deben tomarse en cuenta las siguientes consideraciones:

- a. La incertidumbre en el reporte final de los valores obtenidos.
- b. Los errores sistemáticos en las mediciones.
- c. Las leyes de la termodinámica y de la cinética.
- d. Debe corregirse la curva y línea base obtenidas.
- e. Los resultados deben confirmarse por otro método de medición.

### **2.2.5 Determinación de la pureza**

Las propiedades de los compuestos que se determinan a través de las diferentes técnicas calorimétricas pueden ser extensivas o intensivas. Las propiedades extensivas son aquellas cuyo valor es igual a la suma de los valores correspondientes a diferentes partes del sistema, por ejemplo, la masa, el volumen, etc.; mientras que las propiedades intensivas no dependen de la cantidad de materia en el sistema como la densidad, la presión, entre otros.

Las propiedades termodinámicas determinadas por técnicas calorimétricas, generalmente son reportadas bajo las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo. Esto con el fin de que se pueda verificar la obtención de la propiedad sin importar en donde se determine. Además, es necesario indicar la pureza que presentan los compuestos de estudio y por cuál técnica fue determinada. El control de la pureza de los compuestos se realiza con el fin de garantizar que las propiedades que se obtienen corresponden solo al compuesto de interés y no a una mezcla de isómeros o a la presencia de alguna impureza en la muestra.

En la actualidad existen varios métodos para determinar la pureza de un compuesto, algunos de los cuales se mencionan a continuación [34]:

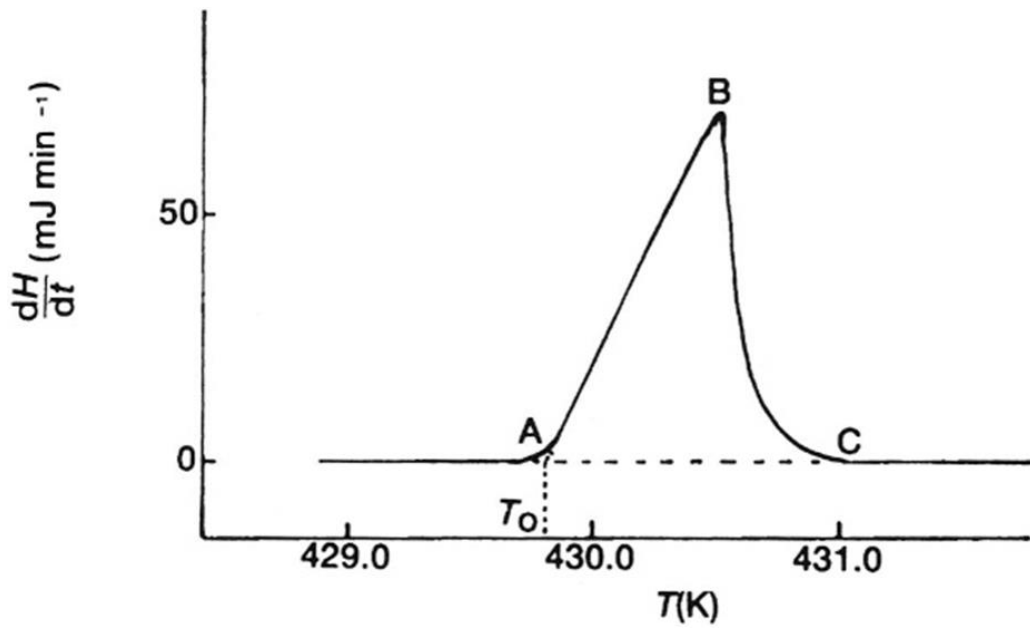
- Ensayo de precisión por gravimetría o volumetría de peso: Se utiliza para la evaluación de materiales estándares primarios.
- Cromatografía de gases: Ésta se aplica a diferentes clases de compuestos orgánicos, incluso hidrocarburos policíclicos que tienen temperaturas de fusión altos. Con el método se puede detectar hasta 0.01 % de impurezas o una pureza del 99.99 %.
- Análisis de solubilidad de fases: Este método se usa para la evaluación de compuestos térmicamente inestables, no iónicos, tales como la urea. Esta técnica requiere de equipo no sofisticado y permite la determinación de hasta 0.05% (en masa) de impurezas.
- Espectrografía de emisión: Este método se utiliza para detectar trazas de elementos, principalmente para oligoelementos. El método utiliza cinco niveles estandarizados con un patrón interno y se pueden evaluar de forma rutinaria más de 40 elementos con precisión y exactitud favorable. Los límites de detección se pueden mejorar con una pre-concentración, por ejemplo, los compuestos orgánicos se pueden incinerar; líquidos tales como ácidos minerales volátiles pueden ser evaporados, las impurezas en compuestos inorgánicos se pueden recoger con un sistema ácido tánico, 8-quinolinol y tionalida.
- Absorción atómica: Se basa principalmente en la absorción, emisión o fluorescencia por átomos o iones elementales. Este método se centra en la región del espectro ultravioleta/visible. Los espectros atómicos ultravioleta y visible se obtienen mediante un adecuado tratamiento térmico que convierte los componentes de una muestra en átomos o iones elementales gaseosos. La emisión, absorción o fluorescencia de la mezcla gaseosa resultante sirve a para la determinación cualitativa y cuantitativa de uno o varios de los elementos presentes en la muestra.
- Cromatografía en capa fina: Cuando se utiliza sobre láminas flexibles recubiertas con diversos adsorbentes es valiosa en el control de productos químicos orgánicos de alta pureza. La muestra se coloca en una variedad de láminas y se despliega rápidamente con una serie de disolventes. La aparición de una mancha diferente a la del componente principal indica que una impureza está presente.
- Conductividad eléctrica: Es muy utilizado para compuestos orgánicos líquidos. Este método se utiliza solo para una especificación de pureza mínima, debido a que los valores en la literatura para un compuesto pueden variar en uno o más órdenes de magnitud.

- Calorimetría diferencial de barrido: En esta técnica se utiliza el método de fusión fraccionada, a partir del descenso de la temperatura de fusión de los materiales. Se utiliza para determinar la pureza de compuestos relativamente puros (pureza mayor al 97%). La cantidad de muestra utilizada en esta técnica es de 1-5 mg por cada medición experimental.

De manera cuantitativa, la metodología utilizada por calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la más exacta y ello se debe a que la técnica utiliza una propiedad coligativa de la materia. En esta técnica se estudia una propiedad física de un material mientras se somete a un programa de calentamiento controlado. El dispositivo determina el cambio de entalpía durante las transiciones de fase, mediante la medición de la diferencia en el flujo de calor (DSC de flujo de calor) o la potencia (DSC compensación de potencia) entre una muestra de estudio y una muestra de referencia en función de la temperatura o del tiempo.

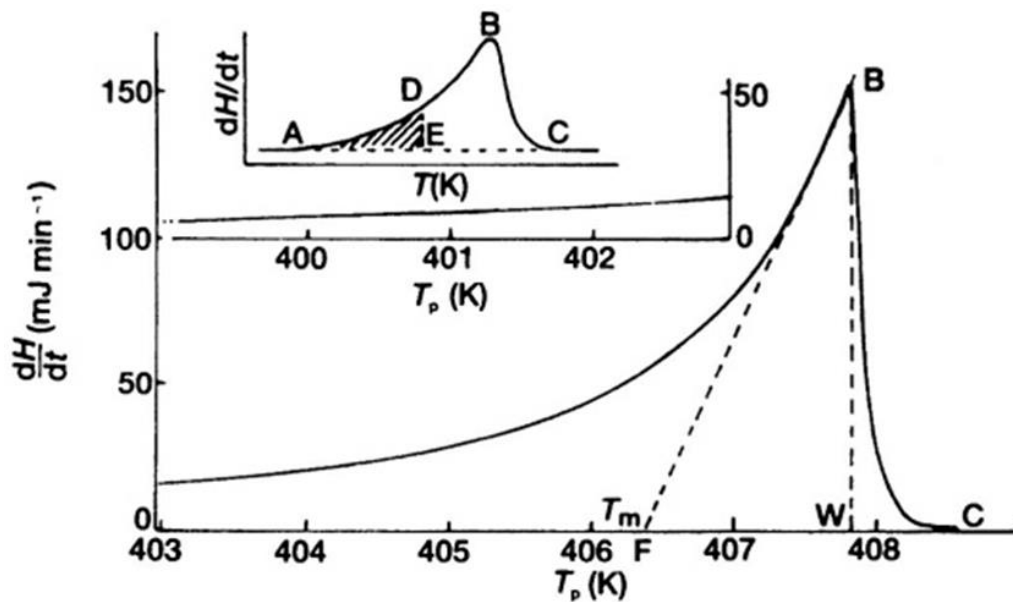
En este trabajo se utilizó el método dinámico propuesto por primera vez por Gray *et al.*, el cuál ha sido validado como una metodología estándar [35, 36]. Con esta metodología, una muestra es calentada a una velocidad constante en un intervalo de temperatura determinado. Además, la muestra debe estar en equilibrio termodinámico durante todo el experimento. Para que exista el equilibrio termodinámico es necesario utilizar pequeñas cantidades de muestra (1-5 mg) y programar velocidades de calentamiento lentas ( $1.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

La determinación de la pureza mediante calorimetría diferencial de barrido, se lleva a cabo utilizando una de las propiedades coligativas de la materia: el descenso del punto de congelación [37-40]. Con un calorímetro diferencial de barrido, se registra la energía requerida para mantener una muestra y un material de referencia a la misma temperatura cuando se someten a un programa de calentamiento. Durante la fusión, la energía se suministra a la muestra y al terminar el calentamiento se registra un termograma como el que se muestra en la figura 9. Del termograma obtenido se observa que  $T_0$  corresponde a la temperatura de fusión de la muestra y el área ABC es directamente proporcional a la entalpía de fusión de la muestra ( $\Delta_{\text{fus}}H$ ).



**Figura 9.** Termograma idealizado de la fusión de indio.

Al aumentar la cantidad de impurezas en un material (disolvente) se observa un aumento en el intervalo de fusión del compuesto y por lo tanto disminuye la temperatura de fusión en comparación con el compuesto puro como se observa en la figura 10.



**Figura 10.** Termograma idealizado de una muestra impura.

A partir de los termogramas de las figuras 9 y 10 se determina la pureza del compuesto, analizando la pendiente de la endoterma de fusión. También se determina la temperatura de fusión y la entalpía de fusión del material de interés.

Para determinar la pureza de los compuestos se utiliza la ecuación de van 't Hoff. Esta ecuación es válida cuando se forma un sistema eutéctico simple (ideal), donde se tiene una cantidad de impurezas no mayores al 3% y además existe miscibilidad en fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida, por lo que el descenso de la temperatura de fusión se puede expresar como se muestra en la ecuación 7:

$$T_0 - T_m = \frac{RT_0^2 x_2}{\Delta_{fus}H}, \quad (7)$$

donde  $T_0$  es la temperatura de fusión del compuesto puro,  $T_m$  es la temperatura de fusión de la muestra que contiene a las impurezas,  $\Delta_{fus}H$  es la entalpía de fusión,  $R$  es la constante universal de los gases y  $x_2$  es la fracción molar de las impurezas presentes en la muestra.

Las determinaciones de pureza por DSC se llevan a cabo midiendo la entalpía de fusión del componente primario (fusión del área del pico) y la integración de por lo menos diez áreas parciales (entre 10% y 50 % del área total del pico), en un intervalo de temperatura que va desde el inicio de la fusión del compuesto hasta la temperatura de fusión máxima del pico de fusión. Estos datos se utilizan para construir un gráfico de entalpía contra temperatura.

Cuando la fracción de la fase líquida ( $F$ ) crece durante la fusión, la fracción de impurezas en la fase líquida disminuye, por lo que la fracción del compuesto fundido a cualquier temperatura en la curva de fusión se representa como se muestra en la ecuación 8:

$$F = \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_s} \quad (8)$$

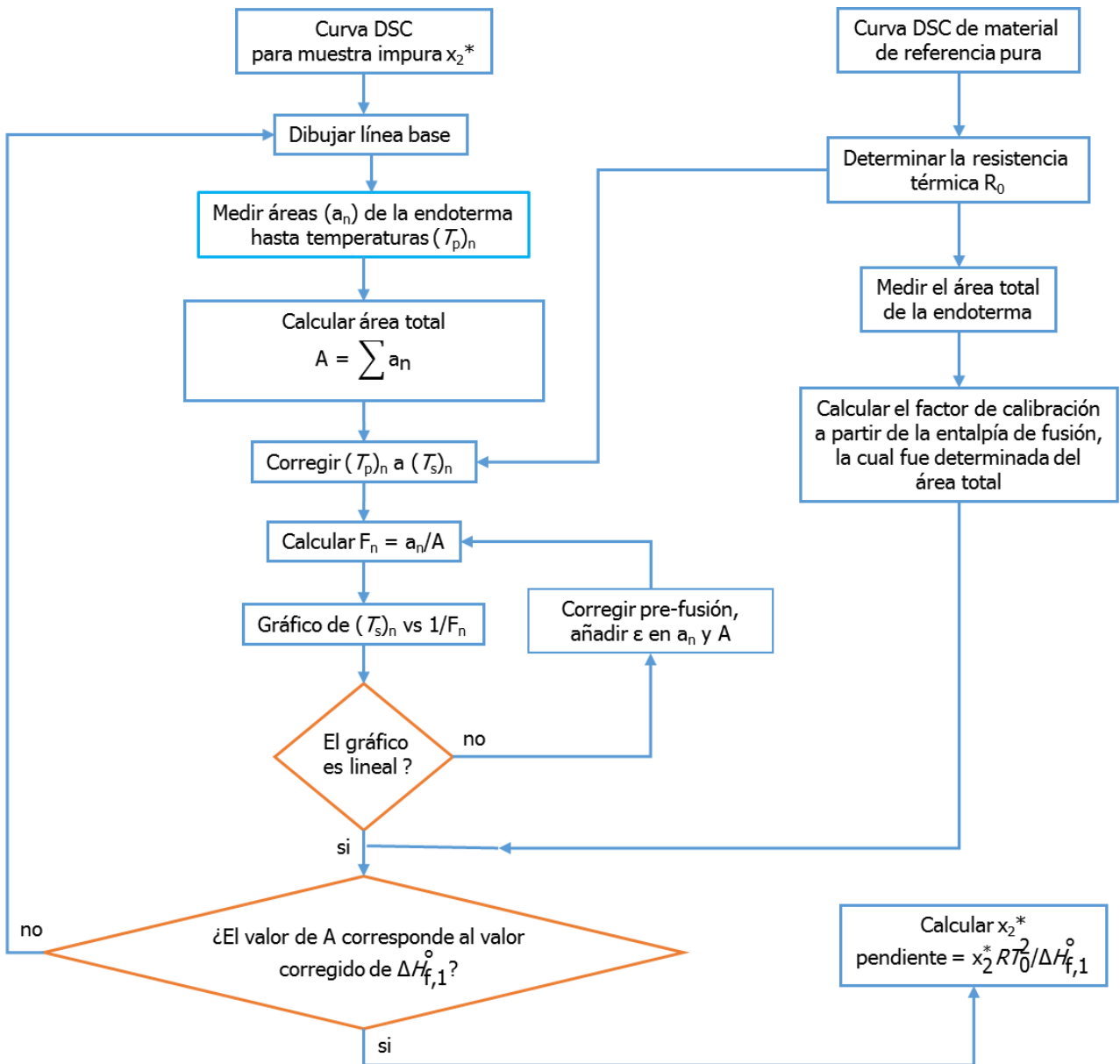
Al rearrreglar la ecuación 8 y sustituirla en la ecuación 7, se obtiene una ecuación lineal en función de  $F$  llamada ecuación de van 't Hoff, la cual corresponde a 9:

$$T_s = T_0 - \frac{RT_0^2 x_2}{\Delta_{fus}H} \cdot \frac{1}{F} \quad (9)$$

Al graficar la temperatura de la muestra ( $T_s$ ) contra el inverso de la fracción fundida ( $1/F$ ) se obtiene una línea recta. A partir de la línea recta se obtiene la pendiente, de la cual se calcula  $x_2$ . La intersección de la recta con el eje-y proporciona  $T_0$ . Finalmente, la fracción de la muestra pura ( $x_1$ ) se determina aplicando la ecuación 10. Un diagrama de flujo para la determinación de la pureza se muestra en la figura 11.

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$(10)$$



**Figura 11.** Diagrama de flujo de la determinación de la pureza.

En la práctica, el gráfico de la temperatura de la muestra contra el inverso de la fracción fundida no es lineal, debido a los efectos del instrumento de medición, la ausencia del equilibrio termodinámico en un experimento dinámico, gradientes térmicos en la muestra y pre-fusión del compuesto o la no detección de la temperatura de fusión eutéctica. Sin embargo, todos los factores que afectan la linealidad del gráfico son corregidos [41].

Para que la metodología antes descrita se pueda aplicar utilizando un calorímetro diferencial de barrido, se deben cumplir las siguientes condiciones:

- La solución líquida debe comportarse idealmente.
- Solo debe formar un sistema eutéctico simple.
- Las impurezas no deben ser mayores al 3%.
- Debe haber miscibilidad en la fase líquida e inmiscibilidad en la fase sólida.
- No debe formar soluciones sólidas.
- El sistema debe estar a presión constante.
- La entalpía de fusión debe ser independiente de la temperatura.
- No debe existir descomposición o sublimación de la muestra.

### **2.3 Efusión de Knudsen**

La presión de vapor juega un papel muy importante en la determinación de propiedades termoquímicas, ésta puede ser determinada por varios métodos directos: A partir de un manómetro, monitoreando la concentración en la fase gaseosa de las especies volátiles por espectrometría, midiendo la volatilización de la muestra por efusión de Knudsen o por técnicas de transpiración para determinar la temperatura de ebullición bajo presión controlada, entre otros.

Martin Knudsen en 1909, propuso un método para determinar la presión de vapor de un gas utilizando un procedimiento macroscópico [42-45]. Knudsen consideró que la presión surge de las fuerzas ejercidas de las partículas que se encuentran encerradas en un recipiente de volumen  $V$  (cilindro) cuando golpean la pared de área  $A$  del recipiente que los contiene en un intervalo de tiempo, considerando que las partículas del gas se mueven en todo el volumen del recipiente. En el equilibrio, las velocidades moleculares se describen por la distribución de Maxwell – Boltzmann. Cuando el recipiente que contiene al gas se encuentra completamente cerrado, las moléculas del gas chocan contra la pared y por lo tanto la fuerza, que se genera de la transferencia del momento durante estas colisiones por unidad de área, se le conoce como presión. Por lo tanto, teniendo en cuenta lo anterior, el problema para determinar la presión se reduce a conocer el número de partículas que chocan contra la pared en una determinada unidad de tiempo. Knudsen expuso que este número de partículas o la presión se pueden determinar si se realiza un orificio de área  $A_0$  en la parte superior del recipiente manteniendo la temperatura constante y obteniendo la velocidad de pérdida de masa. El dispositivo experimental que se diseñó se le conoce como celda de efusión de Knudsen y se construyó tomando en cuenta el modelo de la teoría cinética de los gases, la cual, de manera general se basa en las siguientes suposiciones:



- Un gas está compuesto de partículas puntuales.
- Las partículas obedecen la primera ley de Newton.
- Las partículas chocan entre sí con poca frecuencia.
- Cuando existe una colisión, la energía total del choque de las dos partículas es la misma antes y después del choque (colisiones elásticas).

La expresión que relaciona la presión de vapor con el número de moléculas de vapor que chocan contra una superficie en un periodo de tiempo determinado se expresa en la ecuación 11:

$$ap = \frac{1}{A_0 w_0} \cdot \left( \frac{\Delta m}{\Delta t} \right) \cdot \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

donde,  $A_0$  es el área del orificio de efusión,  $w_0$  es el factor de probabilidad de Clausing,  $(\Delta m/\Delta t)$  es la velocidad de efusión,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura del sistema y  $M$  es la masa molecular del gas.

Es importante mencionar que para que la función de distribución y el equilibrio del sistema se mantengan, es necesario que se cumplan las siguientes condiciones:

- a. El gas debe comportarse idealmente.
- b. La presión dentro del contenedor se debe mantener lo más bajo posible  $p < 1.0$  Pascal.
- c. El orificio de efusión debe ser menor que el recorrido libre medio entre colisiones sucesivas.
- d. El espesor del orificio debe ser insignificante para garantizar que una molécula que alcanza el orificio siempre deje el recipiente. Esta última observación no es posible satisfacerla por lo que es necesario utilizar un factor de probabilidad llamado factor de Clausing [46].

A partir de estas consideraciones es posible determinar la presión de vapor en función de la temperatura de compuestos orgánicos y organometálicos en un intervalo de presión que va de 0.1 Pa a 10 Pa. Además, es posible determinar la entalpía de sublimación relacionando la ecuación de Knudsen con la ecuación de Clausius – Clapeyron (ecuación 12).

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (12)$$

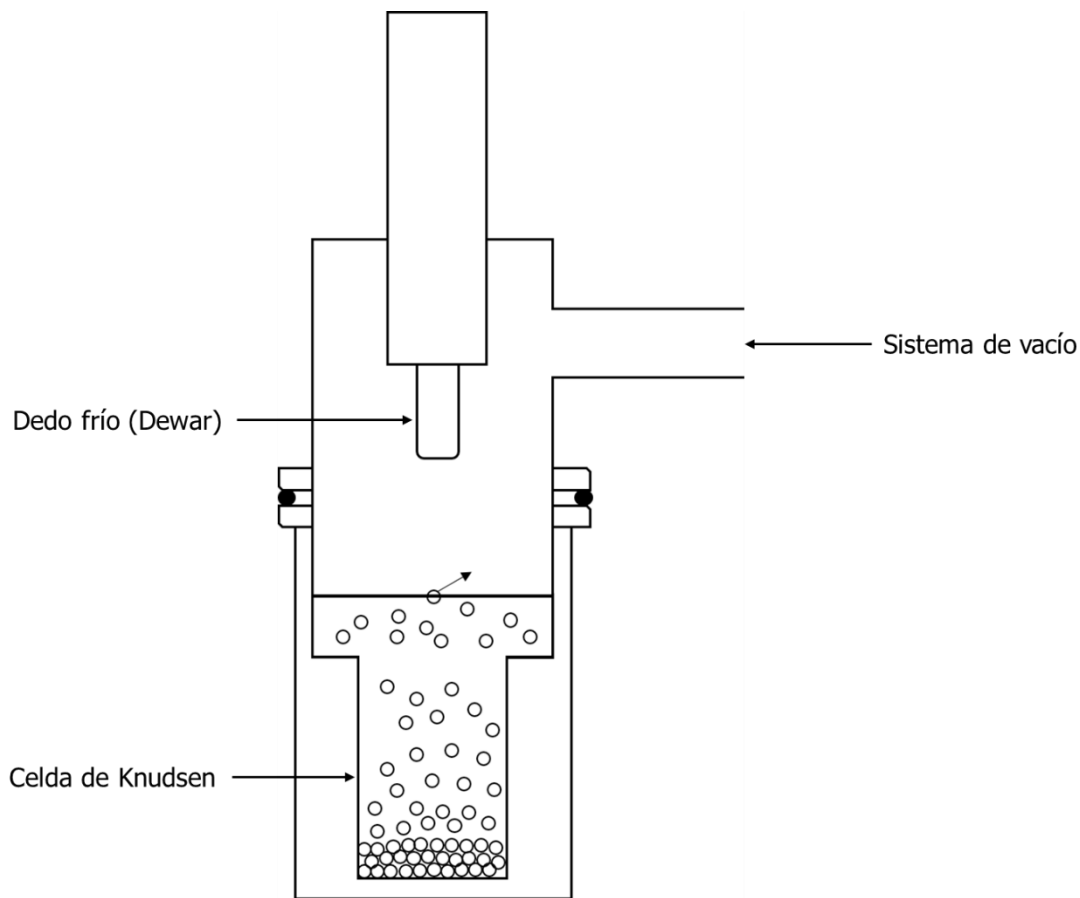
Al sustituir la ecuación 11 en la ecuación 12 e integrar indefinidamente, asumiendo que el cambio de entalpía de la transición de fase es independiente de la temperatura, se obtiene la ecuación 13:

$$\ln \frac{dm}{dt} \cdot T^{1/2} = \ln B - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (13)$$

donde  $\ln B = (1/A_0) \cdot (2\pi R/M)$  representa todos los términos que permanecen constantes durante el experimento.

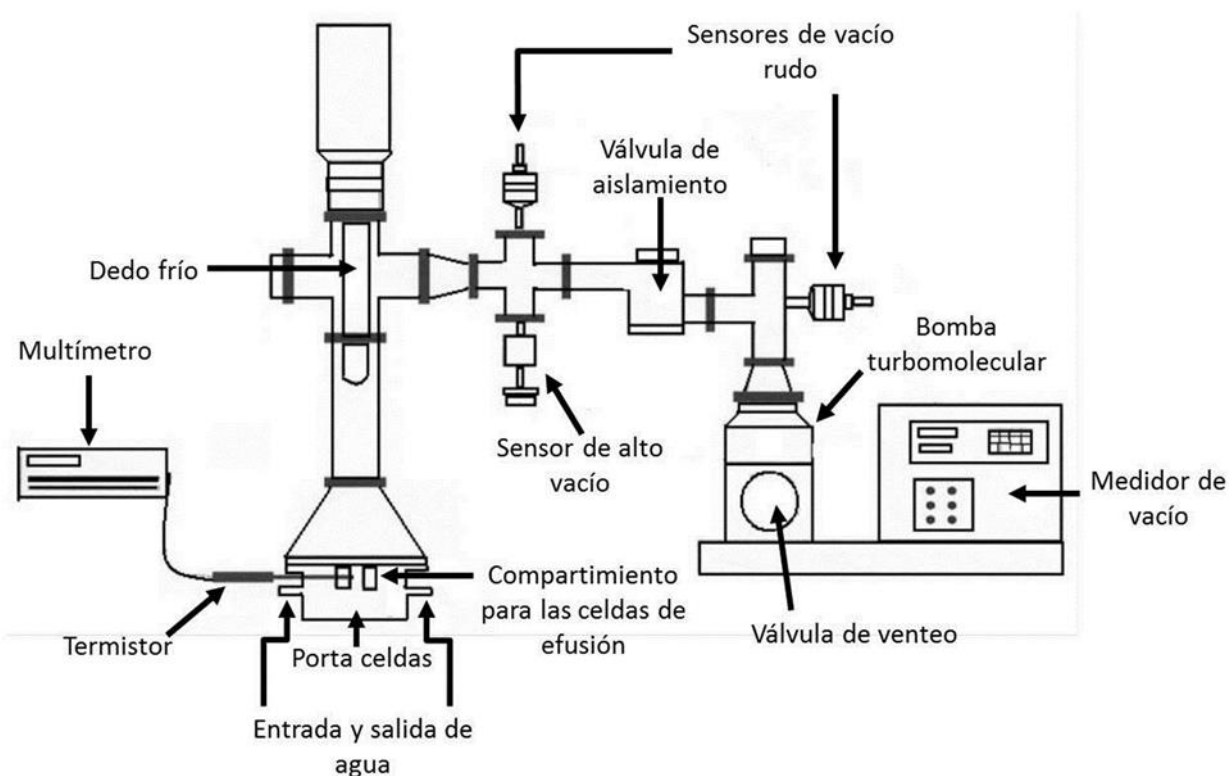
De la ecuación 13 se obtiene la entalpía de sublimación de un compuesto de interés a partir de la pendiente de la línea recta obtenida, al graficar el logaritmo de la velocidad de pérdida de masa ( $\ln (dm/dt)$ ) contra el inverso de la temperatura ( $1/T$ ).

El esquema del dispositivo utilizado para la determinación de la entalpía de sublimación se muestra en la figura 12, donde la muestra sólida se coloca en la parte inferior de la celda de Knudsen y se coloca en un soporte que se encuentra conectado a un sistema de alto vacío. Debe tomarse en cuenta que el sistema es uno que contiene dos fases que se encuentran en equilibrio, por lo que tiene un grado de libertad, según la regla de las fases de Gibbs. Cuando la bomba se enciende, el aire residual dentro del sistema se bombea hacia el exterior y comienza el proceso de sublimación. Al fijar la temperatura y llegar al equilibrio, la presión de la fase vapor empieza a fijarse por la regla de las fases. Las características geométricas de la celda de efusión deben ser establecidas con cuidado, debido a que el equilibrio no debe ser perturbado por la presencia del orificio de la celda. En la celda, las moléculas de la fase vapor que escapan continuamente a través del orificio de efusión son sustituidas por moléculas de la fase sólida y por lo tanto, la función de distribución a través del gas se reestablece continuamente.



**Figura 12.** Esquema del proceso de efusión de Knudsen.

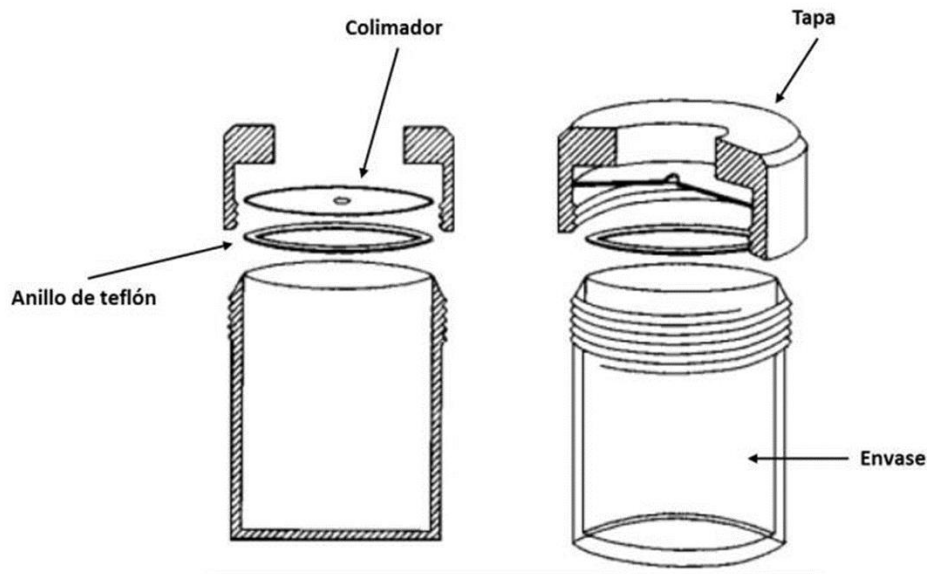
El dispositivo con el cual se puede determinar la entalpía de sublimación de compuestos orgánicos que se utiliza en el laboratorio de termoquímica de la BUAP, es como el que se muestra en la figura 13. Este equipo fue diseñado, construido, ensamblado y probado en el mismo laboratorio de Termoquímica [47, 48]. Como se observa en la figura 13, las partes principales que constituyen el sistema de efusión de Knudsen son los siguientes:



**Figura 13.** Esquema del dispositivo de efusión de Knudsen.

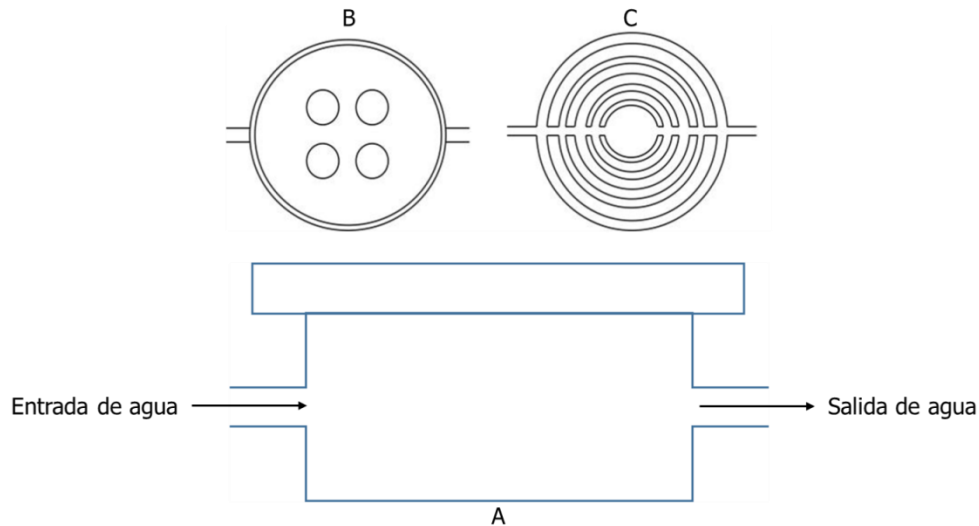
- Sistema de bombeo: Es un dispositivo que se utiliza para generar vacío por debajo de las presiones de vapor de los compuestos de estudio. Se encuentra conformada por una bomba mecánica (VARIAN DS102) y una bomba turbomolecular (VARIAN V70D) con la cual se logra alcanzar presiones de aproximadamente  $10^{-6}$  torr. El seguimiento del vacío realizado por la bomba mecánica se realiza con sensores de vacío rudo, los cuales miden hasta  $10^{-3}$  torr. Mientras que el alto vacío se monitorea con un sensor de alto vacío tipo cátodo frío (VARIAN 525), el cual puede medir hasta  $10^{-8}$  torr.
- Controlador de temperatura: La determinación de la pérdida de masa en función del tiempo se lleva a cabo a una temperatura constante por lo que es necesario mantener la temperatura en cada serie experimental. Esto se logra con un recirculador LAUDA RK20 KS el cual utiliza agua como sustancia de refrigeración, además el monitoreo de la temperatura se llevó a cabo con un termistor Hart Scientific A1143-01 que se encuentra conectado a un multímetro Agilent 34420A (sensibilidad  $\pm 10^{-7} \Omega$ ).
- Celdas de efusión: Son recipientes donde se coloca la muestra de estudio, los cuales son fabricados de aluminio. Estas celdas (cilíndricas) tienen un volumen interno de  $4.06 \text{ cm}^3$ . Además las celdas tienen un colimador construido de plata, los cuales tienen un orificio de diferentes áreas en la parte central por donde

escapan las moléculas del compuesto. Las celdas de efusión se muestran en la figura 14.



**Figura 14.** Celdas de efusión.

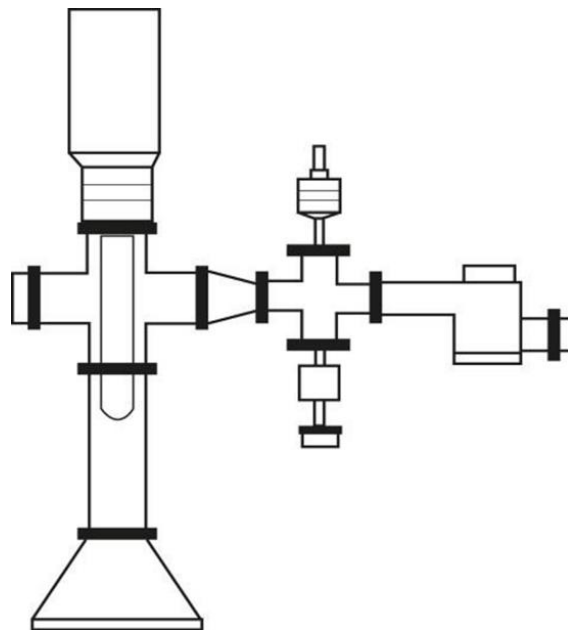
- Portaceldas: Es un dispositivo de aluminio construido para soportar las celdas de efusión. La función del portaceldas es mantener la temperatura experimental constante con la ayuda de un recirculador RK 20 KS LAUDA. La figura 15 muestra el diagrama del portaceldas.



**Figura 15.** Portaceldas de efusión. (A) Vista frontal, (B) Vista superior o de planta, (C) Vista interna.

- Cámara de sublimación: Es un conducto construido de acero inoxidable utilizando piezas estándar fabricadas por VARIAN. Este conducto se ajusta con la ayuda de o-

ring y abrazaderas. La cámara inicia desde la parte final del portaceldas hasta la válvula de aislamiento (figura 16).



**Figura 16.** Cámara de sublimación de la celda de Knudsen.

- **Dedo frío (Dewar):** Es un dispositivo construido de vidrio. La parte superior se encuentra construido de plata para evitar calentamiento por radiación. Este dispositivo se encuentra suspendido 15 cm del portaceldas. En este dispositivo se coloca nitrógeno líquido, que ayuda a que las moléculas o partículas sublimadas se adhieran a él, provocando que disminuya el riesgo de contaminación y aumenta el tiempo de vida útil de la bomba.

## 2.4 Termogravimetría

La termogravimetría es una técnica en la cual se mide la variación de la masa de un compuesto en función de la temperatura o del tiempo cuando se somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera determinada. Esta variación puede ser una pérdida o ganancia de masa, y los datos termogravimétricos proporcionan información sobre el proceso físico o químico que experimenta la sustancia de estudio. Los procesos que pueden ser estudiados por esta técnica son la desorción, absorción, sublimación, vaporización, oxidación, reducción, descomposición, entre otros.

En termogravimetría es necesario utilizar una termobalanza para medir la masa en función de la temperatura o del tiempo. La termobalanza es una combinación entre una micro balanza electrónica, un horno calorimétrico, un programador y un controlador de temperatura. Todo el sistema permite un registro continuo de la masa de la muestra

mientras ésta se enfría o calienta de una manera controlada, con un registro simultáneo de los datos de la masa, del tiempo y de la temperatura.

Como se mencionó en la definición de termogravimetría, el experimento se lleva a cabo en una atmósfera controlada, por lo que se pueden utilizar diferentes tipos de gases. Los más utilizados son: N<sub>2</sub>, Ar, Aire, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCN y SO<sub>2</sub>. Los gases empleados se pueden clasificar como:

- Atmósfera oxidante: O<sub>2</sub>, aire.
- Atmósfera reductora: H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.
- Atmósfera inerte: N<sub>2</sub>, He, Ar.
- Atmósfera corrosiva: Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCN (dependiendo de las normas de seguridad).
- Atmósfera autogenerada (se produce cuando la muestra reacciona con la atmósfera).

El tipo de gas utilizado en termogravimetría también se determina en función de su conductividad térmica. La diferencia en conductividad térmica entre el aire, nitrógeno y oxígeno no es muy diferente, sin embargo cuando se utiliza helio o nitrógeno es necesario realizar calibraciones más frecuentes en la velocidad de calentamiento y la temperatura debido a la alta conductividad térmica que tienen los gases de purga. En la tabla 1 se muestran los valores de conductividad térmica de varios gases de purga utilizados en termogravimetría.

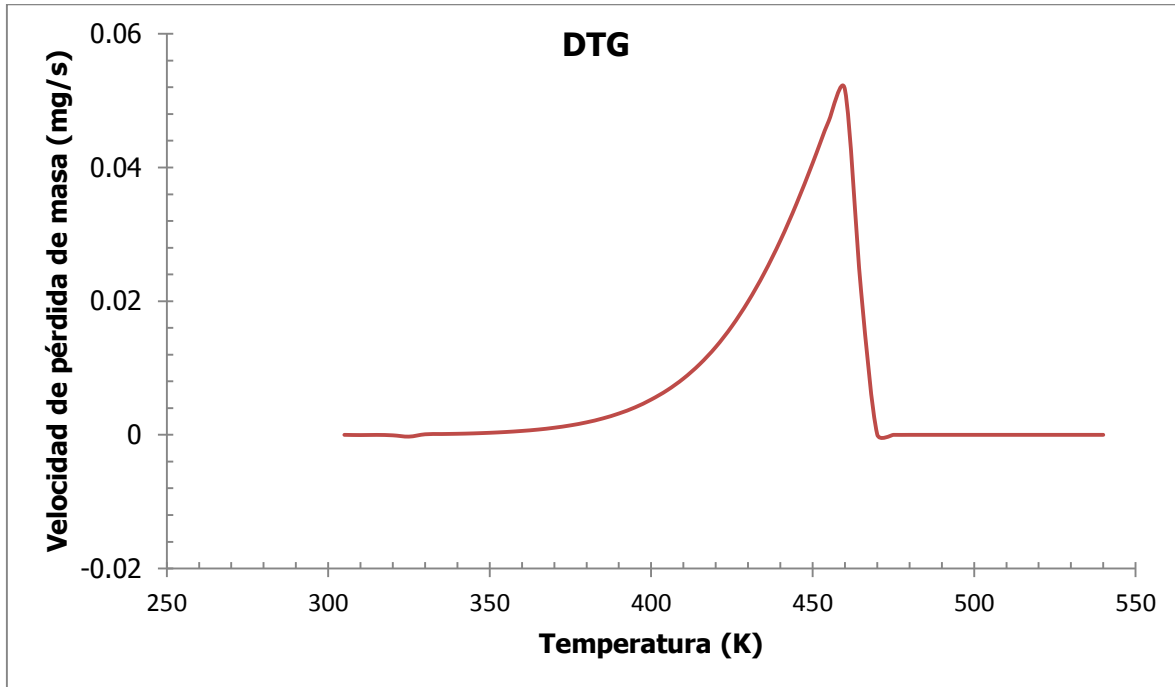
**Tabla 1.** Conductividad térmica de gases de purga en W/(m·K) a 20°C [49].

Gas de purga	Conductividad térmica
Argón	0.018
Nitrógeno	0.023
Aire/Oxígeno	0.024
Dióxido de carbón	0.087
Helio	0.138
Hidrógeno	0.172

### 2.4.1 Análisis cinético del proceso de evaporación

Cuando una sustancia sufre una transición de fase del líquido a vapor, el proceso de evaporación puede ser explicado determinando la velocidad de pérdida de masa. Esta velocidad se puede regular con un dispositivo termogravimétrico programando un aumento de temperatura lineal. La señal que se obtiene del proceso (curva termogravimétrica TGA) muestra la masa en función de la temperatura o del tiempo. La señal se convierte en una curva termogravimétrica diferencial (DTG) en la cual se mide la velocidad de pérdida de masa ( $dm/dt$ ) contra la temperatura. La forma de la curva DTG tiene asignado un mecanismo cinético preliminar del proceso proporcionado por el equipo. Si el mecanismo es de orden cero (mecanismo ideal), el gráfico DTG tiene un valor

máximo de  $dm/dt$  en un punto donde todo el compuesto se ha terminado. Por lo tanto el regreso de la curva DTG a la línea base es muy abrupto y es perpendicular al proceso como se observa en la figura 17.



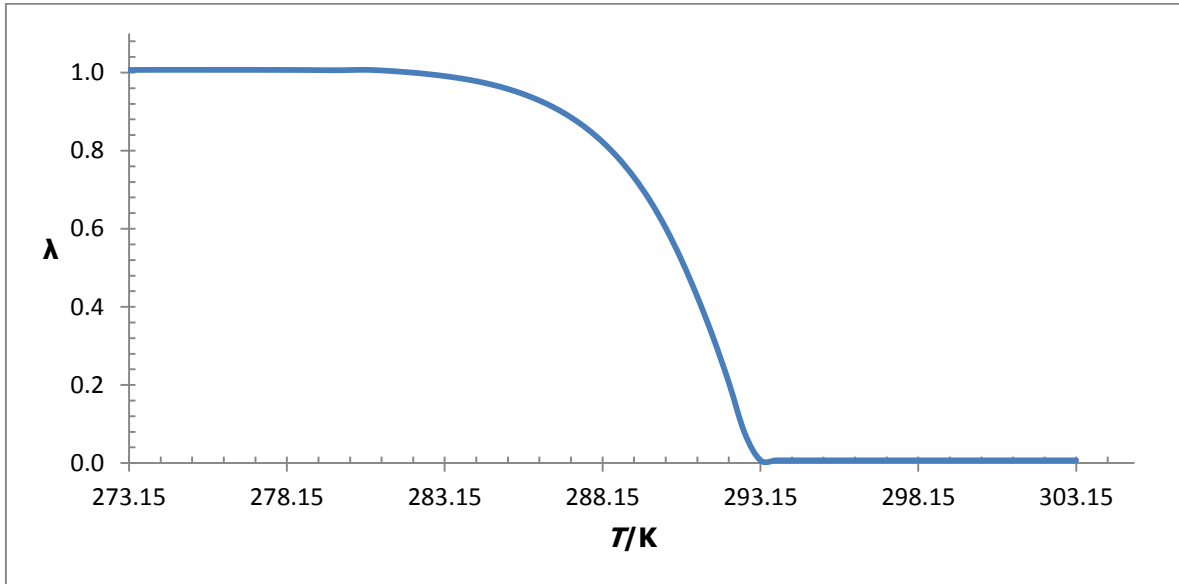
**Figura 17.** Curva termogravimétrica DTG.

A partir de la curva termogravimétrica, la fracción evaporada ( $\lambda$ ) se calcula utilizando la ecuación 14:

$$\lambda = \frac{(m_i - m_t)}{(m_i - m_f)}, \quad (14)$$

donde  $m_i$  es la masa inicial,  $m_f$  es la masa final,  $m_t$  es la masa en un tiempo específico. Los valores se obtienen de la parte ascendente del gráfico DTG. Cuando se grafica  $\lambda$  contra el tiempo o temperatura se obtiene una curva sigmoideal (figura 18).





**Figura 18.** Fracción de masa evaporada en función de la temperatura.

Cuando se realiza la evaporación, la fracción evaporada se obtiene multiplicando la constante de vaporización por el tiempo, la cual se representa como una función lineal, mostrada en la ecuación 15:

$$\lambda = (k_{\text{vap}}) \cdot t \quad (15)$$

A temperatura constante, la constante de vaporización es igual a  $d\lambda/dt$ . La velocidad de evaporación se representa por  $dm/dt$ . Para un proceso de orden cero la constante de vaporización se calcula dividiendo  $dm/dt$  entre el área de la sección transversal del crisol utilizado para la muestra. Cuando se grafica el  $\ln k_{\text{vap}}$  contra  $1/T$  se obtiene una línea recta con una pendiente igual a  $-E_{\text{vap}}/R$ , donde  $E_{\text{vap}}$  es la energía de activación de la evaporación y  $R$  es la constante universal de los gases. Este resultado es consistente con la ecuación de Arrhenius, mostrada en la ecuación 16:

$$k_{\text{vap}} = A_{\text{vap}} e^{-E_{\text{vap}}/RT} \quad (16)$$

La ecuación 16 también se puede expresar como la ecuación 17:

$$\ln k_{\text{vap}} = \ln A_{\text{vap}} - E_{\text{vap}}/RT, \quad (17)$$

donde  $A_{\text{vap}}$  es el factor pre-exponencial de Arrhenius.

La velocidad de una reacción promovida por el calentamiento de una fase sólida se puede escribir de manera general como la ecuación 18:

$$\frac{d\lambda}{dt} = k \cdot f(\lambda), \quad (18)$$

donde  $f(\lambda)$  es una función de  $\lambda$  y  $t$  es el tiempo. La constante  $k$  no es la misma que se muestra en la ecuación 15, pero se puede relacionar con la temperatura como se muestra en la ecuación 19:

$$\frac{d\lambda}{dT} = \left( \frac{d\lambda}{dt} \right) \cdot \left( \frac{dt}{dT} \right) = \frac{[k \cdot f(\lambda)]}{\beta}, \quad (19)$$

donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento en Kelvin por segundo.

La ecuación 19 se puede transformar en la ecuación 20:

$$k = \frac{[(d\lambda/dT) \cdot \beta]}{f(\lambda)} \quad (20)$$

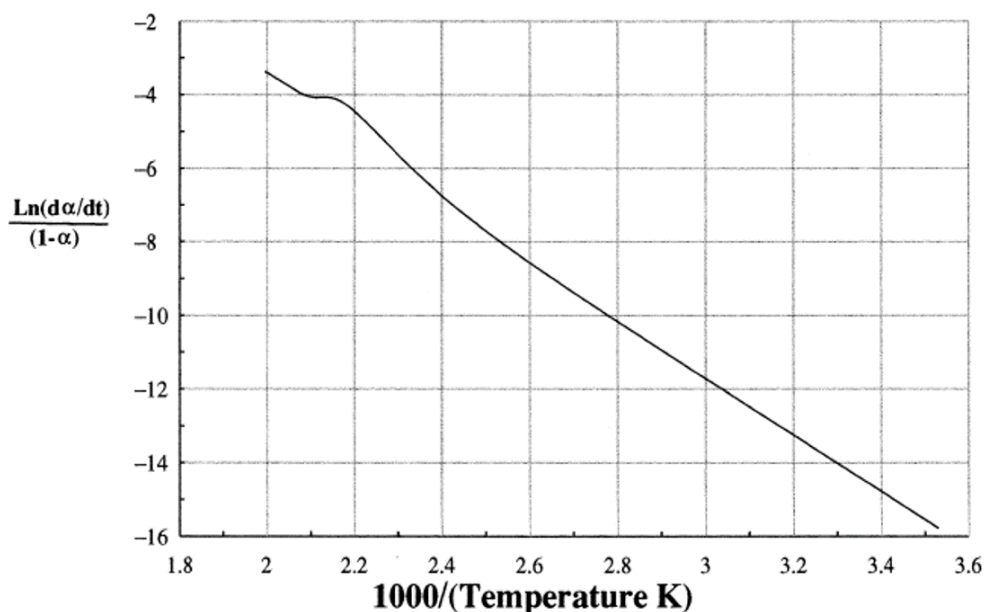
En la ecuación 20 el término  $f(\lambda)$  se puede obtener de tablas con diferentes mecanismos, los cuales se basan en la nucleación, difusión, orden de reacción y factores geométricos de reactivos y productos en la interface. Cuando el orden es cero, la función  $f(\lambda)$  es uno y cuando el orden es uno la función es igual a  $(1 - \lambda)$ .

Cuando se aplica el método de Arrhenius, la ecuación 20 se describe con la ecuación 21:

$$\ln \left[ \frac{(d\lambda/dT) \cdot \beta}{f(\lambda)} \right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (21)$$

Al graficar el  $\ln[(d\lambda/dT) \cdot \beta / f(\lambda)]$  contra  $1/T$  se determinan los parámetros de Arrhenius. Al determinar el orden de reacción del proceso de vaporización se llega a la conclusión de

que es de orden cero. Tomando en cuenta lo anterior, lo que sigue es establecer la forma en que se determina la presión de vapor del compuesto de interés. Es importante mencionar que algunas veces se observa que no existe un comportamiento lineal en todo el gráfico, generándose una pequeña joroba a temperaturas relativamente altas y eso se debe a que pueden existir reacciones alternas al proceso que se esté estudiando, las cuales causan la no-linealidad del gráfico, tal y como se observa en la figura 19. Generalmente, existe un comportamiento lineal en la mayor parte del gráfico se ignora la parte que no es lineal y a partir de dicha sección se calcula la energía de activación y el factor pre-exponencial.



**Figura 19.** Gráfico de donde se observa la no linealidad de  $\ln [(d\lambda/dt)/(1-\lambda)]$  contra  $(1/T)$  a temperaturas altas.

### 2.4.2 Presión de vapor

En termogravimetría la presión de vapor puede ser determinada por el método dinámico e isotérmico. Al determinar la entalpía de cambio de fase (entalpía de sublimación o vaporización) de un compuesto se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones: La teoría cinética de los gases, la relación entre la presión de vapor y la velocidad de evaporación y la variación de la velocidad de evaporación como función de la temperatura.

Si se considera una superficie sólida o líquida que se encuentra en equilibrio con su vapor saturado, la teoría cinética afirma que el equilibrio del sistema se lleva a cabo por el balance entre la velocidad de evaporación y la velocidad de condensación, es decir, los dos procesos se llevan a cabo simultáneamente a la misma velocidad. En el caso de un sólido o líquido se considera que siempre existe un equilibrio entre el vapor y el líquido o

el vapor y el sólido, respectivamente. La velocidad a la cual el vapor entra en contacto con la superficie se determina de los principios básicos de la teoría cinética cuando la presión de vapor es conocida, tomando en cuenta que la velocidad de condensación del vapor no puede exceder la velocidad con la que entra en contacto con el sólido o líquido.

Para obtener la velocidad a la cual el vapor entra en contacto con la superficie del sólido o del líquido, se considera un cubo unitario de vapor, el cual está delimitado en una de sus caras por una superficie. En el cubo, la mitad de las moléculas que se encuentran en este volumen se mueven hacia la superficie, mientras que la otra mitad se mueve al lado opuesto. La densidad del gas ( $\rho$ ) en ese momento (dirigiéndose a la superficie) se puede expresar como  $1/2\rho$ . La velocidad promedio ( $\Omega$ ) de las moléculas en cualquier dirección se expresa como  $1/2\Omega$ . Por lo tanto, la velocidad promedio de la moléculas de masa  $1/2\rho$  que se aproximan al metal es  $1/2\cdot\Omega$ . Por lo tanto la masa del gas ( $m$ ) que choca contra la superficie por segundo se expresa como se muestra en la ecuación 22:

$$m = \frac{1}{4}\rho\cdot\Omega \quad (22)$$

A partir de la ecuación de estado o del gas ideal se conoce que:

$$\rho V_m = RT \quad (23)$$

La ecuación se puede escribir en términos de la densidad como en la ecuación 24:

$$\rho = \frac{pM}{RT}, \quad (24)$$

donde  $p$  es la presión,  $M$  es la masa molecular del gas,  $T$  es la temperatura absoluta en K y  $R$  es la constante universal de los gases.

Presión en función de la velocidad promedio ( $\Omega$ ) de las moléculas se expresa como en la ecuación 25:

$$p = \frac{\pi}{8}\rho\cdot\Omega^2 \quad (25)$$

Al tomar en cuenta la ecuación 24 la velocidad promedio se puede expresar como sigue:

$$\Omega = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (26)$$

Al sustituir la ecuación 24 y la ecuación 25 en la ecuación 22 se obtiene la ecuación de la velocidad a la cual el vapor entra en contacto con la superficie de la fase condensada como se muestra en la ecuación 27:

$$am = p \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (27)$$

A partir de la ecuación 27 se considera que cada átomo del vapor que choca con la superficie sólida o líquida se condensa y por lo tanto nos da la relación entre la presión de vapor y la velocidad de evaporación. La ecuación 27 también se puede expresar cuando existen moléculas que al chocar con la superficie condensada se reflejan (no todas las moléculas se condensan), por lo que la presión de vapor es más grande que la que se obtiene con la ecuación 24 en una relación de  $(1 - r)$ . La expresión 27 por lo tanto se escribe como la ecuación 28:

$$am = (1 - r) \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p \quad (28)$$

La determinación de la entalpía de vaporización se realizó con la metodología basada en la ecuación de Langmuir para determinar la presión de vapor a través de la sublimación/vaporización del compuesto de interés, mediante la ecuación 28 publicada en 1913, la cual se puede expresar como la ecuación 29 [50, 51]:

$$(dm/dt)(1/A) = p \alpha \sqrt{M/2\pi RT}, \quad (29)$$

donde  $dm/dt$  es la velocidad de pérdida de masa a una temperatura  $T$  para una muestra con un área de sublimación expuesta  $A$ ,  $p$  es la presión de vapor de la sustancia,  $M$  es la

masa molar,  $R$  es la constante universal de los gases y  $\alpha$  es el coeficiente de vaporización, la cual es casi la unidad en condiciones de vacío o para compuestos con masa molecular grande y puede ser dependiente del aparato de medición, pero no depende de la estructura del compuesto o del intervalo de temperatura de trabajo [52-54].

Para determinar la presión de vapor de forma más simple, la ecuación de Langmuir se agrupa como se muestra en la ecuación 30:

$$p = k \cdot v, \quad (30)$$

donde  $k = (2\pi R)^{1/2} / \alpha$  and  $v = (1/A) (dm/dt) (T/M)^{1/2}$

Es de notar que aun cuando el coeficiente de vaporización  $\alpha$  no es la unidad bajo condiciones experimentales, éste se puede incluir en la constante de vaporización  $k$ , la cual puede ser determinada midiendo la velocidad de pérdida de masa en un intervalo de temperatura de interés utilizando un material de referencia cuya presión de vapor sea perfectamente conocida en el intervalo de temperatura donde se quieren realizar las mediciones de las muestras.

Por otra parte, la dependencia de la presión de vapor de una sustancia con la entalpía asociada al proceso de sublimación, se puede describir por medio de la ecuación de Clausius – Clapeyron de acuerdo a la ecuación 31:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (31)$$

donde  $\Delta H$  es la entalpía de cambio de fase de la sustancia de estudio

Combinando las ecuaciones 30 y 31 e integrando el resultado considerando que la entalpía permanece constante en el intervalo de temperatura de trabajo, se obtiene la ecuación 32. La entalpía de cambio de fase se calcula de la pendiente de la línea recta obtenida.

$$\ln \left[ \left( \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{A} \right) \cdot \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \right] = B - \frac{\Delta H}{RT} - \ln k = C - \frac{\Delta H}{RT} \quad (32)$$

Para utilizar esta metodología, es necesario contar con un dispositivo en donde se tenga un buen control de temperatura, una gran sensibilidad en el registro de la masa y la capacidad de trabajar en un amplio intervalo de temperatura [55-65].

### **2.4.3 Factores que afectan a la termogravimetría**

De manera general los factores que afectan a las mediciones termogravimétricas pueden clasificarse como: efectos atmosféricos, reacciones secundarias al proceso y consideraciones eléctricas. En el análisis termogravimétrico la flotabilidad (empuje del aire hacia arriba sobre la muestra producida por la atmósfera circulante) puede afectar la masa aparente durante un experimento por TGA. El fenómeno de la flotabilidad se produce cuando la densidad de la atmósfera en la balanza disminuye al aumentar la temperatura, lo que resulta en una ganancia de masa aparente. Por consiguiente, el empuje del aire depende del volumen de la muestra y de la densidad de la atmósfera. Ambos pueden variar con la temperatura y con la velocidad de aumento de la temperatura, por lo que cualquier corrección del empuje del aire puede cambiar durante el curso del experimento. Los efectos en la flotabilidad pueden ser muy aparentes al inicio del calentamiento y cuando deliberadamente se cambia la atmósfera (por ejemplo cambiar nitrógeno por aire) debido a las diferencias en las propiedades del gas tales como la densidad y velocidad de flujo. Las termobalanzas modernas tienen características de diseño que minimizan o compensan estos efectos. En general no se requieren correcciones, excepto para los experimentos más sensibles que implican cambios muy pequeños en la masa. También es importante tener en cuenta los efectos producidos por el cambio de temperatura, los cuales están relacionados con la expansión térmica de los componentes de la termobalanza. Una expansión térmica heterogénea de los brazos (vigas o varillas) de la termobalanza provocará una distorsión en la señal de la masa y de la línea base. Para minimizar este problema se opta por una configuración horizontal ya que esta disposición mantiene a las vigas en el mismo entorno del horno calorimétrico. La expansión térmica del soporte de la muestra (el mecanismo en donde se encuentra la muestra), moverá la posición relativa de ésta dentro del horno y puede provocar ambientes térmicos ligeramente diferentes o perturbar la señal de la balanza por contacto de la muestra con otros componentes como el sensor de temperatura o las paredes del horno. Las velocidades de calentamiento también influyen en las mediciones de la temperatura, ya que hay una incapacidad para calentar o enfriar instantáneamente a la muestra, esto provoca una laguna térmica entre la muestra y la temperatura programada. La laguna térmica se incrementa cuando se incrementa la velocidad de calentamiento. También es importante tener en cuenta la entalpía del proceso que se esté realizando. Una reacción endotérmica consumirá el calor suministrado en lugar de elevar la temperatura de la muestra, mientras por el contrario, para un proceso exotérmico, la temperatura de la muestra aumenta por arriba de la temperatura prevista.

La disposición horizontal provoca una menor interferencia en los patrones de flujo derivados del control de la atmósfera. Finalmente es importante considerar que la muestra, cualquier especie volátil o cualquier atmósfera reactiva, no reaccionen con el

soporte de la muestra o cualquier otro componente con el que pueda entrar en contacto, ya que puede afectar las mediciones termogravimétricas o peor aún, descomponer el equipo. De manera general, los factores que afectan las mediciones termogravimétricas se listan en la tabla 2.

**Tabla 2.** Factores que afectan la medición de la masa y la temperatura del dispositivo termogravimétrico.

Masa	Temperatura
Empuje del aire y expansión térmica	Velocidad de calentamiento
Turbulencia atmosférica	Conductividad térmica
Condensación y reacción	Entalpía del proceso
Fuerzas electrostáticas y magnéticas	Ubicación del sensor del horno en la muestra

## 2.5 Calibración de los dispositivos calorimétricos

En calorimetría se utilizan dispositivos que son sensibles a pequeños cambios que existen en el medio y por lo tanto es necesario garantizar que los valores de las mediciones que se obtienen al realizar alguna determinación tengan una precisión y exactitud altas.

En calorimetría es necesario asegurar que cualquier procedimiento realizado proporcione resultados experimentales comparables con los obtenidos en diferentes laboratorios del mundo. Por lo que, es esencial que los calorímetros tengan un procedimiento experimental de prueba de calibración para asegurar que todos los datos experimentales se obtienen de instrumentos calificados. Idealmente, un sistema de prueba debe ser completo, fácil de operar y sólo requiere de materiales que se encuentran fácilmente disponibles y necesitan poca o ninguna preparación antes de su uso. Tomando en cuenta lo anterior la calibración se define como sigue:

El conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una cantidad indicada por un instrumento o sistema de medición o los valores representados por una medida establecida o un material de referencia y los valores correspondientes realizados por estándares [66].

La calibración proporciona información del funcionamiento del dispositivo calorimétrico, por lo que es importante registrar cuando se lleva a cabo y realizarla de manera periódica. Es importante mencionar que a partir de la calibración se pueden obtener valores de propiedades con mayor precisión y exactitud, las cuales pueden servir como resultados de referencia. Además es importante notar que una calibración siempre va a depender de la calidad con la que se construyó el equipo, el sistema de medición, los parámetros de la medición y de la disponibilidad de las sustancias de calibración, las cuales presentan propiedades medidas con alta precisión, entre otros.



En este trabajo la calibración se realizó de diferentes sistemas calorimétricos, los cuales fueron los siguientes: calorímetro diferencial de barrido, calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática y analizador termogravimétrico

### **2.5.1 Calibración del calorímetro diferencial de barrido**

Los equipos en calorimetría diferencial de barrido tienen una gran sensibilidad al realizar la medición de la temperatura y el flujo de energía. A partir de las mediciones de temperatura y energía generalmente es posible asignar los procesos físicos o químicos que se estén llevando a cabo en un determinado proceso. Sin embargo, en los dispositivos calorimétricos es necesario realizar calibraciones en los dispositivos con el fin de garantizar que los valores que se obtienen sean exactos. La calibración en calorimetría diferencial de barrido consiste en la medición de propiedades térmicas de materiales estándar perfectamente conocidas. Los experimentos posteriores proporcionaran resultados de valores experimentales que dependerán de la validez de la calibración, por lo tanto, todas las calibraciones se deben realizar cuidadosamente.

La calibración del calorímetro diferencial de barrido se realiza en la temperatura, la línea base y la capacidad calorífica. La calibración de la temperatura asegura la exactitud en la medición de la temperatura, la cual está relacionada con los termopares que tiene el dispositivo. La calibración de la línea base minimiza la variación de temperatura en el proceso de calentamiento y se lleva a cabo por que generalmente las líneas base que se obtienen tienen una determinada pendiente y deberían ser horizontales para que se puedan observar de forma más fácil las transiciones que se están llevando a cabo; mientras que la calibración de la capacidad calorífica del dispositivo se ocupa de las propiedades físicas de la muestra y el crisol. La calibración de la línea base y de la capacidad calorífica garantizan la correcta conversión de valores de diferencias de temperatura a valores de capacidad calorífica y flujos de calor.

Debe tomarse en cuenta que cuando la calibración se lleva a cabo, los experimentos que involucran a los compuestos de estudio deben realizarse bajo las mismas condiciones experimentales (velocidades de calentamiento, velocidad de gas de purga, velocidad de enfriamiento entre otros) que la calibración para evitar que los resultados obtenidos tengan valores incorrectos y presenten incertidumbres altas.

Los materiales estándar utilizados deben cumplir los siguientes requisitos [67]:

- Alta pureza ( $x = 0.99999$ )
- No higroscópico
- Insensible a la luz
- No tóxico
- Propiedades de la sustancia conocidas con precisión
- Estables químicamente
- Que tengan presión de vapor despreciable
- Que su estructura sea de granos no demasiado pequeños

También es importante la preparación de la muestra antes de realizar la calibración, por lo que de manera general se mencionan algunas observaciones que se deben tomar en cuenta:

- Limpiar perfectamente las herramientas.
- Limpiar los crisoles.
- Que no existan capas de adsorción.
- Que no existan capas de óxido (sobre la superficie) en el caso de muestras metálicas.
- Que no existan errores en el pesaje de las muestras (balanza calibrada).

Es importante mencionar que a pesar de que la capacidad calorífica se relaciona con el flujo de calor, para calibrar los dispositivos se utiliza la temperatura de fusión de metales puros (indio, estaño, plomo, entre otros), midiendo la temperatura de fusión y la entalpía de fusión. Algunos materiales de referencia para la calibración de la temperatura de fusión se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3.** Materiales de referencia recomendados para la calibración en la temperatura del DSC [67].

Sustancia	Temperatura de transición		Incertidumbre $\frac{\Delta T}{m \cdot K}$	Transición <sup>a</sup>
	$T$ K	$T$ °C		
Ciclopentano	122.38	-150.77	50	s/s
Ciclopentano	138.06	-135.09	50	s/s
Ciclopentano	179.72	-93.43	50	s/l
Agua	273.15	0	10	s/l
Galio	302.9146	29.7646		s/l
Indio	429.7485	156.5985	<1	s/l
Estaño	505.078	231.928	<1	s/l
Plomo	600.61	327.43	10	s/l
Zinc	692.677	419.527		s/l
Sulfato de Litio	851.43	578.28	250	s/s
Aluminio	933.473	660.323		s/l
Plata	1234.93	961.78		s/l
Oro	1337.33	1064.18		s/l

<sup>a</sup> transiciones sólido/sólido (s/s) y sólido/líquido (s/l).

Además, dependiendo del tipo de DSC, el error mínimo en la determinación de la temperatura de fusión de metales puros debe ser aproximadamente de  $\pm 0.02$  K y en otros casos varía entre 0.1 y 0.8 K. Cuando la incertidumbre total en la temperatura de fusión varía de 0.3 a 1.0 K entonces es necesario volver a realizar una calibración, ya que esa variación se considera alta. La incertidumbre total de la temperatura de calibración debe ser determinada cuidadosamente en cada caso ya que incluye las incertidumbres en los sensores de temperatura, incertidumbre en la temperatura de fusión, entre otros. Finalmente se deben considerar los siguientes aspectos para determinar la temperatura de fusión con una alta precisión:

- ❖ Comprobar la posición del crisol en el portaceldas.
- ❖ Se recomienda utilizar nitrógeno en lugar de helio como gas de purga.
- ❖ Se debe tomar una cantidad de muestra pequeña y aproximadamente igual para todas las determinaciones para que siempre se absorba la misma cantidad de calor de fusión.
- ❖ Deben emplearse patrones orgánicos para sustancias orgánicas, debido a que los patrones metálicos tienen una conductividad térmica mayor.

### **2.5.2 Calibración del analizador termogravimétrico**

En termogravimetría, lo más importante es la medición de la masa en función de la temperatura, por lo tanto, cuando se mide la variación de la masa desde un 5, 10, 50 o 95 %, se espera que el equipo siempre tenga la misma reproducibilidad y exactitud.

Como se sabe, la precisión en las mediciones de los dispositivos electrónicos disminuye conforme pasa el tiempo, principalmente si la temperatura ambiente no se mantiene constante. La precisión depende de factores como la instrumentación, la homogeneidad de la muestra y la técnica experimental. Para tener un valor exacto de una determinada medición es necesario tener una buena precisión. Los errores sistemáticos también afectan a las mediciones ya que de manera general producen desplazamientos constantes en las mediciones experimentales, por ello, es necesario realizar calibraciones periódicas.

En un dispositivo termogravimétrico simultáneo se realizan las calibraciones en la masa, la temperatura y el flujo de energía.

Para realizar la calibración de la masa se utilizan masas de calibración estándares. Las masas varían en tamaño dependiendo de la exactitud que se requiera. Los estándares más utilizados son los siguientes:

- Estándar clase M: Se utilizan como estándares de referencia para certificar otros tipos de masas.
- Estándar clase S: Este tipo de masa tiene una tolerancia de  $\pm 0.025$  mg o 250 ppm.
- Estándar clase S-1: Masa que tiene una tolerancia de dos veces el de tipo S.

TA Instruments desarrolló 3 materiales de referencia que tienen una pérdida de masa del 2%, 50% y 98% a una temperatura de 160°C [68].

De manera general, los cambios por el empuje del aire derivados de los cambios de temperatura afectan el valor de la masa, especialmente cuando se utilizan temperaturas muy altas (1500 K) [69].

La calibración en la temperatura en dispositivos termogravimétricos es esencial y se realiza de manera general por dos métodos:

1. El primero se ayuda de la termomagnetometría (TM), la cual detecta perfectamente temperaturas de transición magnética. En este método se utiliza un imán permanente para inducir una pequeña atracción magnética equivalente al 16 % de una muestra de níquel y se utiliza el punto de Curie como la temperatura de transición. La temperatura de Curie o el Punto de Curie es la temperatura a la cual una muestra ferromagnética pierde su magnetismo, comportándose como un material puramente paramagnético, entonces la fuerza de interacción con un campo magnético se hace cero. Cuando un material ferromagnético se coloca en el crisol de una termobalanza que además está situado en el seno de un campo magnético constante, la termobalanza registra un peso que es la suma de la cantidad de sustancia más un peso adicional debido a la interacción del material con el campo magnético. Al calentar la muestra se alcanza la temperatura de Curie, por lo que, la interacción con el campo magnético se hace cero y se registra una variación brusca de la masa. Si se colocan varios estándares ferromagnéticos es posible realizar una calibración en un intervalo amplio de temperatura.
2. El segundo método se le conoce como "fusible link", el cual utiliza cantidades de muestra inertes suspendidos por un alambre delgado en el portaceldas de muestra. Al aumentar la temperatura hasta la temperatura de fusión el alambre se derrite y cae en el soporte de muestra, causando una perturbación momentánea detectable en la señal de la masa. Este método utiliza la temperatura de fusión de metales de alta pureza. Para este método se recomienda utilizar películas de indio ya que son fáciles de cortar en tiras.

La tabla 4 muestra algunos materiales de referencia utilizados para realizar la calibración de la temperatura de los dispositivos termogravimétricos para los dos métodos. Además se pueden encontrar estándares para realizar la calibración en masa y temperatura de los dispositivos termogravimétricos en ASTM E2040 y E1582, respectivamente.

Con los dos métodos se obtienen muy buenos resultados al realizar la calibración [71]. En cualquiera de los métodos descritos para la calibración de la temperatura, la finalidad es correlacionar las temperaturas de transición conocidas con las temperaturas "aparentes" medidos usando el sensor de temperatura del instrumento en su posición de funcionamiento normal.

**Tabla 4.** Materiales utilizados para la calibración de la temperatura de TGA en un intervalo de temperatura de 25 a 1000°C.

Calibración con "Fusible-link"		Calibración magnética <sup>a</sup>	
Material	Temperatura de fusión/°C	Material	Temperatura Curie/°C
Indio	156.6	Alumel	152.6 ± 2.0
Estaño	231.9	Níquel	358.2 ± 2.1
Plomo	327.5	Ni <sub>0.83</sub> Co <sub>0.17</sub>	554.4 ± 4.3
Zinc	419.5	Ni <sub>0.63</sub> Co <sub>0.37</sub>	746.4 ± 3.1
Aluminio	660.3	Ni <sub>0.37</sub> Co <sub>0.63</sub>	930.8 ± 1.9
Plata	961.8	-	-

<sup>a</sup>ICTAC Certified Curie Temperature Reference Materials [70]

Finalmente es importante mencionar que la exactitud y precisión en la determinación de la masa y la temperatura dependen de manera general de la velocidad de calentamiento o enfriamiento, transporte térmico y el proceso físico o químico que se esté llevando a cabo. También es importante considerar la forma y tamaño de la muestra y que las condiciones experimentales que se utilizan en la calibración deban ser las mismas al realizar los experimentos con los materiales de estudio.

### 2.5.3 Calibración del calorímetro isoperibólico de combustión

La finalidad de la calibración en calorimetría de combustión es confirmar la respuesta del dispositivo calorimétrico (calorímetro isoperibólico) a los cambios de temperatura presentes en el sistema. En calorimetría de combustión existen dos formas de calibrar un dispositivo calorimétrico [72]:

1.- Determinado el aumento de temperatura del sistema producido por la adición de una cantidad conocida de energía eléctrica. Este método es el más exacto, solo tiene la desventaja de que se requiere de más tiempo para determinar el equivalente energético y los dispositivos utilizados para tal fin son muy caros. El procedimiento es similar a los experimentos realizados con la combustión de ácido benzoico, excepto que no se lleva a cabo la combustión de un compuesto. En esta determinación se mide la energía eléctrica que se añade en el periodo principal del experimento.

La energía eléctrica se suministra con una batería, a partir de la cual, se pasa corriente eléctrica a una resistencia de calentamiento que se encuentra sumergida en el agua del calorímetro. La resistencia de calentamiento se encuentra conectada en serie con una resistencia de referencia o estándar. La cantidad de energía eléctrica aplicada al calorímetro, se realiza en términos del tiempo, resistencia y voltaje. Lo que se mide es el tiempo ( $\Delta t$ ) durante el cual fluye una corriente eléctrica. La diferencia de potencial ( $e$ ) de la resistencia de calentamiento y la diferencia de potencial de la resistencia estándar proporcionan una relación  $e/r$ . La energía equivalente del sistema se determina con la expresión 33:

$$\varepsilon = \frac{(e^2/r) \cdot \Delta t}{\Delta T_{\text{corr}}}, \quad (33)$$

donde  $\Delta T_{\text{corr}}$  es el aumento de temperatura corregido.

2.- Determinando el aumento de la temperatura producido por la combustión de una cantidad conocida de un material estándar o de referencia. Cabe mencionar que el valor de la energía de combustión por unidad de masa del material de referencia está reportado y se determinó eléctricamente. Con este método no se requieren dispositivos adicionales al calorímetro de combustión, solo se necesita un material de referencia como ácido benzoico, cuya energía de combustión ha sido ampliamente determinada [73-75]. El equivalente en energía  $\varepsilon$  de un sistema calorimétrico se puede determinar utilizando la ecuación 34, cuando una cantidad de energía  $Q$  se añade a un sistema calorimétrico y el aumento de temperatura corregido se calcula con la ecuación 35.

$$\varepsilon = \frac{Q}{\Delta T_{\text{corr}}} \quad (34)$$

$$\Delta T_{\text{corr}} = T_e - T_b + \Delta T \quad (35)$$

Pero cuando el aumento de la temperatura de una bomba se debe a la combustión de un material de referencia (ácido benzoico), el equivalente en energía del sistema se determina con las ecuaciones 36 y 37:

$$\varepsilon_i = \frac{[-m \cdot \Delta u_{\text{AB}}(T_{\text{inicial}})] + \Delta U_{\text{ign}} + \Sigma[-\Delta u(i)]}{\Delta T_{\text{corr}}} \quad (36)$$

$$\varepsilon_f = \frac{[-m \Delta u_{\text{AB}}(T_{\text{final}})] + \Delta U_{\text{ign}} + \Sigma[-\Delta u(i)]}{\Delta T_{\text{corr}}}, \quad (37)$$

donde  $\Delta u_{\text{AB}}$  es la energía de combustión de ácido benzoico bajo condiciones certificadas,  $\Delta U_{\text{ign}}$  es la energía de ignición para iniciar el proceso de combustión y  $\Sigma[\Delta u(i)]$  representa la suma de todas las cantidades de energía producidos en la combustión debido principalmente a la formación de ácido nítrico o la presencia de cenizas (hollín).

Es importante mencionar que las condiciones de certificado del ácido benzoico distribuido por el National Institute of Standards and Technology tiene una energía de combustión de  $\Delta_c u = -(26.434 \pm 0.003) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  con una incertidumbre del 0.01 %. Además, el ácido benzoico utilizado en la calibración del calorímetro de combustión se quema bajo las siguientes condiciones:

- La muestra se quema en una bomba calorimétrica a volumen constante en una atmosfera de oxígeno de alta pureza a una presión de 30 atmósferas y una temperatura de 25°C.
- La masa de ácido benzoico quemado expresado en gramos es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en  $\text{dm}^3$ .
- La cantidad de agua expresada en gramos que se añade a la bomba antes de la combustión es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en  $\text{dm}^3$ .
- La reacción de combustión se refiere a una temperatura de referencia  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Cuando el material de referencia no se quema bajo condiciones certificadas, es necesario realizar un ajuste, multiplicando el valor obtenido por un factor de corrección [73], ecuación 38:

$$f = 1 + 10^{-6}[20(p - 30) + 42(m_s/V - 3) + 30(m_w/V - 3) - 45(T_h - 25)], \quad (38)$$

donde  $p$  es la presión inicial del oxígeno expresado en atmósferas,  $m_s$  es la masa expresada en gramos de la muestra quemada,  $m_w$  es la masa expresada en gramos del agua que se añade en la bomba calorimétrica,  $V$  es el volumen interno de la bomba en  $\text{dm}^3$  y  $T_h$  la temperatura de referencia.

La ecuación 38 se aplica estrictamente cuando existen pequeñas diferencias a las condiciones certificadas. El error máximo de la ecuación 38 es del orden de  $15 \times 10^{-6}$  en el intervalo de las siguientes variables: la presión en atmósferas ( $20 < p < 40$ ), la masa quemada en  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $2 < m_s/V < 4$ ), la masa de agua añadida al calorímetro en  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $2 < m_w/V < 4$ ) y la temperatura de referencia en  $^\circ\text{C}$  ( $20 < T_h < 30$ ).

## CAPÍTULO 3

### 3. Desarrollo Experimental

#### 3.1 Purificación de compuestos

En este trabajo se estudiaron isómeros estructurales derivados de la benzamida y benzaldehído, a los cuales se les determinaron sus propiedades termoquímicas utilizando técnicas calorimétricas como: calorimetría diferencial de barrido, calorimetría de combustión y termogravimetría. En la tabla 5 se muestran los compuestos de estudio, la pureza reportada por el proveedor y el número de identificación de cada isómero.

**Tabla 5.** Compuestos de estudio (benzamidias y benzaldehídos).

Nombre	Porcentaje de pureza	CAS	Proveedor
Benzamida	99%	55-21-0	Aldrich
2-nitrobenzamida	98%	610-15-1	Aldrich
3-nitrobenzamida	98%	645-09-0	Aldrich
4-nitrobenzamida	98%	619-80-7	Aldrich
2-metilbenzamida	98%	527-85-5	Aldrich
3-metilbenzamida	99%	618-47-3	Aldrich
4-metilbenzamida	99%	619-55-6	Aldrich
2-nitrobenzaldehído	≥ 99%	552-89-6	Fluka
3-nitrobenzaldehído	99%	99-61-6	Aldrich
4-nitrobenzaldehído	≥ 99%	555-16-8	Fluka

Al considerar que la pureza reportada no cuenta con un valor aceptable para realizar el estudio termoquímico, y tomando en cuenta que las propiedades que se van a determinar son propiedades extensivas, los compuestos de estudio fueron purificados. La purificación se realizó por recristalización consecutiva y por sublimación. Para realizar la recristalización se utilizó como disolvente metanol y etanol grado HPLC a una temperatura de  $T = 308.15$  K, posteriormente la solución obtenida se filtró en un vaso de precipitados. Los cristales que se obtuvieron se dejaron secar por 48 horas en una estufa a una temperatura de  $T = 323.15$  K. Finalmente se recolectaron los cristales y se colocaron en un frasco ámbar, el cual se introdujo en un desecador para su posterior uso. Después de la purificación, se



utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC7 para verificar la pureza de cada compuesto.

Además de los compuestos de estudio, se utilizaron estándares certificados como materiales de referencia para llevar a cabo las calibraciones de los dispositivos calorimétricos utilizados. Para la calibración del calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática se utilizó ácido benzoico estándar (SRM 39j), para la calibración del calorímetro diferencial de barrido DSC7 se utilizó indio (SRM 2232) y zafiro sintético (SRM 720) y para la calibración y prueba del dispositivo termogravimétrico SDT Q600 se utilizó fenantreno y pireno, los cuales fueron purificados previamente por sublimación repetida.

## **3.2 Calorimetría diferencial de Barrido**

### **3.2.1 Pureza, temperatura y entalpía de fusión**

Para determinar la pureza, temperatura de fusión, entalpía de fusión y capacidad calorífica de los compuestos de estudio, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC7 de Perkin – Elmer. El equipo fue calibrado en energía y temperatura utilizando indio de alta pureza (SRM 2232,  $x = 0.999999$ ), el cual, tiene un valor certificado de entalpía de fusión de  $(28.51 \pm 0.19) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  y un valor certificado de temperatura de fusión de  $(429.7485 \pm 0.00034) \text{ K}$ .

Como primer experimento para cada compuesto, se realizó un barrido de prueba, el cual, consiste en realizar un barrido de temperatura desde 298.15 K hasta 10 K por arriba de la temperatura de fusión del compuesto de interés. El calentamiento se realiza a una velocidad de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  con una velocidad de flujo de nitrógeno de  $30 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . El primer experimento se realiza a velocidades de calentamiento rápidas, solo para observar si existen transiciones cristalinas, impurezas o algún otro efecto térmico adicional al de la fusión del compuesto. Si no se observa alguna transición adicional al de la fusión del compuesto, se ajustan los intervalos de temperatura con el fin de hacer más rápida la determinación de las propiedades requeridas. El ajuste, generalmente se realiza a 10 K y 5 K después de la temperatura de fusión. La velocidad de calentamiento se efectúa a  $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  y todos los experimentos se llevan a cabo a una velocidad de flujo de nitrógeno de  $30 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

El procedimiento experimental utilizado para la determinación de la pureza en general es el siguiente:

1. Se utilizan celdas de aluminio, donde se pesan aproximadamente de 1 a 5 mg de compuesto en una micro balanza Sartorius 4503, la cual tiene una sensibilidad de  $1.0 \mu\text{g}$ .
2. Con una prensa se cierran herméticamente las celdas que contienen al compuesto de interés.
3. Se abre el DSC7 y se coloca una celda vacía en el portaceldas de referencia, mientras que en el portaceldas de muestra se coloca la celda con la muestra de estudio previamente pesada.

4. Se cierra el sistema y se programa la velocidad de flujo de nitrógeno a  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .
5. Se programa el intervalo de temperatura adecuado para cada compuesto.
6. Se programa la velocidad de calentamiento y se inicia el experimento.
7. Al finalizar el calentamiento, se saca la celda que contiene a la muestra y se pesa nuevamente para verificar si existe una pérdida de masa después de la fusión del compuesto.

### 3.2.2 Capacidad Calorífica

Para realizar los experimentos de capacidad calorífica se utilizaron dos dispositivos calorimétricos, un DSC7 de Perkin – Elmer y un DSC TA Instruments 2010.

Las mediciones de capacidad calorífica de los nitrobenzaldehídos y metilbenzamidias se llevaron a cabo con el DSC7, el cual, primero se calibró utilizando zafiro sintético (SRM 720,  $x = 0.9995$ ), cuya capacidad calorífica en un intervalo amplio de temperatura es perfectamente conocido [76-80]. La determinación de la capacidad calorífica se realizó en un intervalo de temperatura de 284.15 K a 302.15 K. La velocidad de calentamiento utilizada fue de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  y la velocidad de flujo de nitrógeno fue de  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Las masas de los compuestos se determinaron en una micro balanza Sartorius 4503, la cual tiene una sensibilidad de  $\pm 1.0 \mu\text{g}$ .

La determinación experimental de la capacidad calorífica utilizando un DSC7 se lleva a cabo como sigue:

1. Se pesa una celda vacía y se coloca en el portaceldas de referencia.
2. Se pesa una cantidad de zafiro sintético, se cierra la celda herméticamente y se coloca la celda con la muestra en el portaceldas de muestra.
3. Se programan las isotermas ( $1.0 \text{ min}$  a  $10.0^\circ\text{C}$ ) del inicio y final del experimento.
4. Se programa el intervalo de temperatura y la velocidad de calentamiento de  $10.0^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta  $30.0^\circ\text{C}$ .
5. Se programa la velocidad de flujo de nitrógeno, generalmente a  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  y se inicia el experimento.
6. Al finalizar el experimento, se saca del portaceldas de muestra la celda que contiene el zafiro sintético.
7. En una balanza se coloca una celda y se pesan aproximadamente de 5 a 10 mg de compuesto. La celda de aluminio que contiene a la muestra se cierra herméticamente con una prensa y se coloca en el portaceldas de muestra; mientras que en el portaceldas de referencia se coloca una celda vacía.
8. Se programan las mismas isotermas y el calentamiento, descritos anteriormente y se inicia el experimento.
9. Al finalizar cada experimento, se retira la celda con la muestra y se pesa nuevamente para verificar que no exista una pérdida de masa del compuesto.

Por otro lado, la determinación de la capacidad calorífica de nitrobenzamidias se llevó a cabo utilizando un dispositivo DSC TA Instruments 2010. Para determinar la capacidad

calorífica se aplicó el método de los tres pasos, donde se utilizó zafiro sintético como material de referencia. La capacidad calorífica se realizó en un intervalo de temperatura de 263.15 K a 333.15 K y se utilizó un flujo de nitrógeno de  $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

El método de los tres pasos para determinar la capacidad calorífica se realiza de la siguiente manera:

1. Como primer paso se determinó la línea base:
  - a) Se colocan celdas de aluminio vacías dentro del portaceldas de muestra y de referencia, respectivamente.
  - b) Se programan las isotermas del inicio y final del experimento (isoterma 8.0 minutos a  $-10^\circ\text{C}$ ).
  - c) Se programa el intervalo de temperatura y la velocidad de calentamiento a  $15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  hasta  $60^\circ\text{C}$ .
  - d) Se programa la velocidad de flujo de nitrógeno a  $60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  y se inicia el experimento.
  - e) Al finalizar el experimento, se saca la celda que se encuentra en el portaceldas de muestra.
  
2. El segundo paso consiste en obtener la línea de referencia:
  - a) Se pesa en una balanza una cantidad de zafiro sintético y se coloca en el portaceldas de muestra.
  - b) En el portaceldas de referencia se coloca una celda vacía (esta celda de referencia es la misma que se colocó en la línea base).
  - c) Se programan las mismas isotermas, intervalo de temperatura, velocidad de calentamiento y velocidad de flujo de nitrógeno que se realizaron en la determinación de la línea base.
  - d) Se inicia el experimento.
  - e) Al finalizar el experimento, se retira del portaceldas de muestra la celda que contiene el zafiro sintético.
  
3. En el tercer paso se determina la línea de muestra.
  - a) Se pesa en una balanza una cantidad de 5 a 10 mg de muestra en una celda de aluminio.
  - b) La celda con la muestra se coloca en el portaceldas de muestra.
  - c) Se coloca en el portaceldas de referencia una celda vacía (esta celda de referencia es la misma que se colocó en la línea base).
  - d) Se programan las mismas isotermas, intervalo de temperatura, velocidad de calentamiento y velocidad de flujo de nitrógeno que se realizaron en la determinación de la línea base.
  - e) Se inicia el experimento.

- f) Al finalizar el experimento, se retira del portaceldas de muestra la celda que contiene a la muestra de estudio y se pesa la celda para verificar si existe una pérdida de masa de la muestra en todo el proceso.

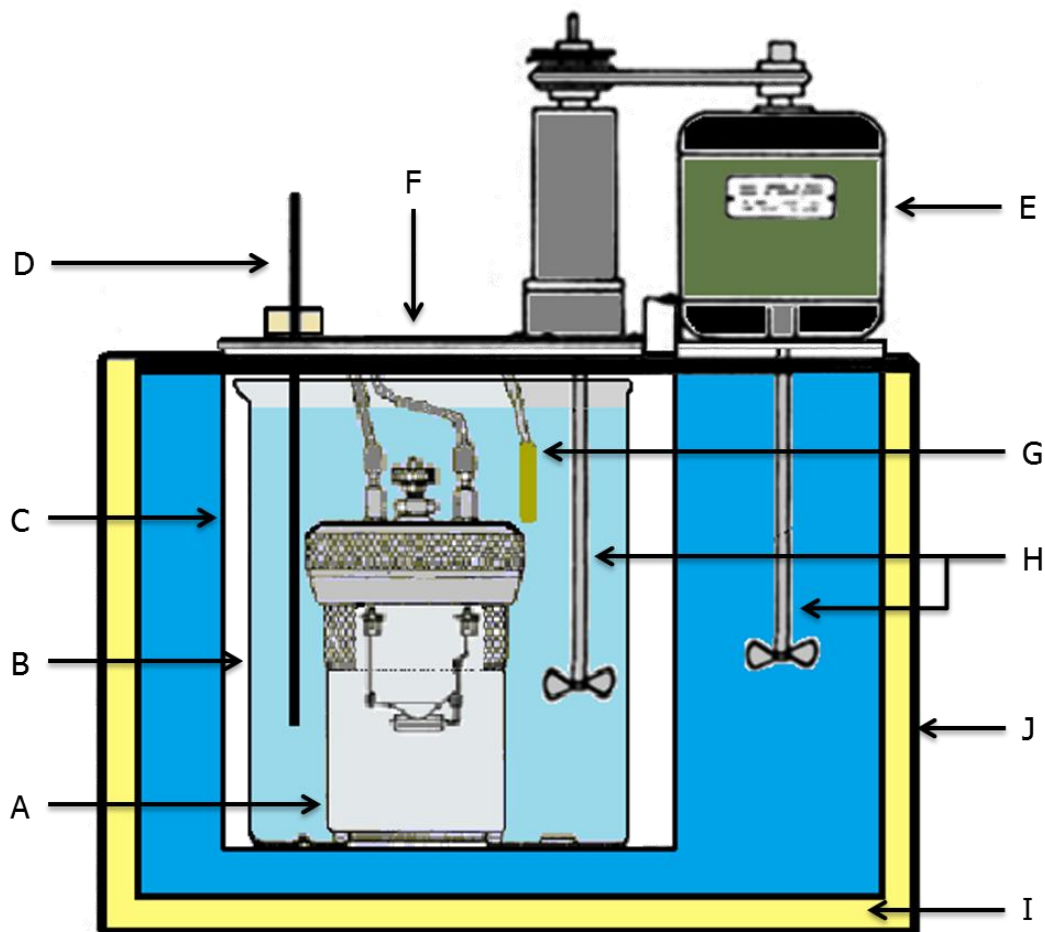
Cabe mencionar que la disminución de la temperatura hasta  $-10.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  se llevó a cabo con un recirculador Haake modelo K20, el cual trabaja con una mezcla frigorífica de etilenglicol – agua. Las masas de los compuestos se determinaron en una micro balanza Mettler – Toledo UMX2, la cual tiene una sensibilidad de  $1.0\text{ }\mu\text{g}$ . Para la obtención de cada una de las líneas experimentales, el método utilizado en el DSC TA Instruments es el mismo, esto permite registrar la diferencia de energía adicionada a cada una de las celdas en función de la temperatura, cuya única variante es el contenido de la celda de muestra en cada calentamiento. Una vez obtenidas las tres líneas experimentales, se lleva a cabo el análisis del termograma y se obtiene la capacidad calorífica del compuesto a  $T = 298.15\text{ K}$ .

### **3.3 Calorimetría de combustión**

Para determinar la energía de combustión específica a partir de la cual se obtiene la energía de combustión molar estándar, la entalpía de combustión molar estándar y la entalpía de formación molar estándar, se utilizó un calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática. Este calorímetro tiene una bomba de combustión Parr 1108 construida de acero inoxidable con un volumen interno de  $0.3456\text{ dm}^3$ .

El calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática se encuentra construido como se muestra en la figura 20, donde las principales partes son las siguientes:

- Una bomba de combustión Parr 1108.
- Una cubeta calorimétrica.
- Una chaqueta calorimétrica.
- Un termistor Hart Scientific 5610.
- Un motor de 1550 rpm.
- Una tapa metálica.
- Una resistencia de calentamiento.
- Dispositivos de agitación.
- Espuma de poliuretano.
- Una caja de madera.



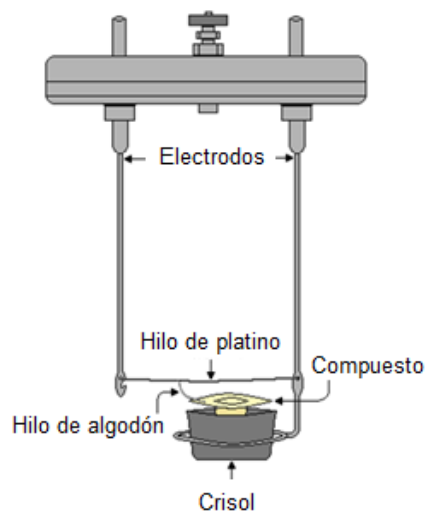
**Figura 20.** Calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática. A Bomba de combustión Parr 1108, B Cubeta calorimétrica, C Chaqueta calorimétrica, D Termistor Hart Scientific 5610, E Motor de 1550 rpm, F Tapa metálica, G Resistencia de calentamiento, H Dispositivos de agitación, I Espuma de poliuretano, J Caja de madera.

El calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática está construido con una chaqueta metálica que se encuentra aislada del exterior por una cubierta de espuma de poliuretano para minimizar la transferencia de calor entre el sistema y los alrededores. El sistema se mantiene a una temperatura constante, generalmente de  $(298.15 \pm 0.001)$  K, a través de un recirculador Lauda RC 20 CS. El calorímetro cuenta con una cubeta calorimétrica de cobre recubierta de cromo. Dentro de la cubeta calorimétrica se coloca la bomba calorimétrica y se le añaden 2000.0 gramos de agua. La temperatura del agua dentro de la cubeta calorimétrica es monitoreada durante todo el experimento de combustión con un termistor Hart Scientific 5610. El calorímetro tiene un dispositivo de agitación, el cual funciona con un motor que trabaja a 1550 rpm y se utiliza para homogenizar la temperatura dentro del sistema calorimétrico. Adicionalmente, el calorímetro cuenta con una resistencia de calentamiento, la cual se utiliza para regular la temperatura de los experimentos que así lo requieran.

El calorímetro se calibró con ácido benzoico (39j), el cual funge como un estándar primario. Posteriormente se verificó su exactitud con un estándar secundario que fue 1, 2, 4-triazol. Finalmente, los experimentos de combustión de los compuestos de estudio se realizaron bajo las mismas condiciones en que se llevó a cabo la calibración.

El desarrollo de los experimentos de combustión de los compuestos de estudio se llevó a cabo como sigue:

1. Se lavan y se secan completamente el vaso y el cabezal de la bomba de combustión, así como el crisol, los vasos de precipitados, las pinzas, las cajas de Petri entre otros.
2. Con unas pinzas metálicas se exponen a fuego directo en el mechero de Meker-Fisher el crisol y 5 cm de hilo de platino, con el fin de eliminar trazas de residuos que no se lograron quitar al lavar el crisol.
3. Se cortan 5 cm de hilo de algodón, el cual ha sido caracterizado con anterioridad y tiene un valor de energía de combustión estándar específica de  $\Delta_c U^p = -(16.9452 \pm 0.0042) \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  con una fórmula empírica de  $\text{C}_1\text{H}_{1.742}\text{O}_{0.921}$  [81-83].
4. En una balanza Sartorius ME 235S, la cual tiene una sensibilidad de  $\pm 0.01 \text{ mg}$ , se pesa aproximadamente 1 g de compuesto.
5. La muestra se coloca dentro de un juego de dados y es prensada para formar una pastilla sólida y de fácil manipulación.
6. Se pesa cuidadosamente el hilo de algodón, hilo de platino, el crisol y la pastilla (compuesto de estudio) en una balanza Sartorius ME 235S, la cual tiene una sensibilidad de  $\pm 0.01 \text{ mg}$ .
7. Se arma el cabezal de la bomba, donde el hilo de algodón se amarra al hilo de platino. El hilo de platino se coloca entre los electrodos del cabezal de la bomba de forma que se forme un arco eléctrico. Se pone el crisol en el soporte que se encuentra en uno de los electrodos y se coloca la pastilla dentro del crisol, de tal modo que el hilo se ponga en contacto con la pastilla como se muestra en la figura 21.



**Figura 21.** Armado del cabezal de la bomba.

8. Se añade  $1 \text{ cm}^3$  de agua desionizada en el interior de la bomba y se coloca el cabezal en la bomba calorimétrica. La bomba se cierra perfectamente y se purga durante aproximadamente 5 minutos. Se llena la bomba con oxígeno de alta pureza (Air Liquid Co.,  $x = 0.99999$ ) a una presión de 30 atmósferas.
9. La bomba se coloca en el interior de una cubeta calorimétrica y se le añaden 2000.0 g de agua destilada, la cual es pesada en una balanza Sartorius BP 12000-S que tiene una sensibilidad de  $\pm 0.1 \text{ g}$ .
10. La cubeta calorimétrica que contiene a la bomba se coloca dentro de la chaqueta calorimétrica. Ésta se encuentra a una temperatura constante de  $(298.15 \pm 0.001) \text{ K}$ , a través de un recirculador Lauda RC 20 CS.
11. Se conecta el dispositivo de ignición, donde los electrodos se acoplan a una unidad de ignición Parr 2901 que suministra una descarga eléctrica de 4.184 J.
12. Se enciende el aparato de agitación, el cual, está formado por un motor que trabaja a 1150 rpm que se encuentra unido mediante una polea a una varilla, la cual a su vez tiene en la parte inferior una hélice que sirve para homogenizar el fluido del sistema calorimétrico.
13. Se conecta el dispositivo de calentamiento para aumentar la temperatura de los experimentos que así lo requieran.
14. Se cierra el sistema con la tapa de la chaqueta calorimétrica.

15. Se coloca el termistor Hart Scientific 5610 para llevar a cabo el monitoreo de la temperatura del sistema. El termistor fue calibrado en un intervalo de temperatura de 273.15 K a 373.15 K.
16. Se inicia el experimento, donde se aplica un periodo de estabilización de 40 a 50 minutos aproximadamente.
17. Al finalizar el experimento de combustión, se desconecta el sistema de agitación, se retira el termistor, se quita la tapa del calorímetro, se desconectan los electrodos y se saca la cubeta calorimétrica que contiene a la bomba de combustión.
18. Se saca la bomba calorimétrica de la cubeta y se coloca en la campana de extracción para retirar los gases acumulados en la reacción de combustión.
19. Una vez que se han retirado los gases de la combustión se abre la bomba calorimétrica y se retira de manera cuidadosa el cabezal de la bomba.
20. Al destapar la bomba es preciso verificar si existe algún residuo (hollín) en el crisol, y en las paredes del interior de la bomba calorimétrica, para indicar si la reacción se llevó a cabo de manera incompleta.
21. Si no hay residuos de material orgánico no quemado, el contenido líquido de la bomba junto con la solución del lavado de la bomba se recupera en un matraz aforado de 100 cm<sup>3</sup>.
22. La solución de ácido nítrico obtenida como producto de la combustión se titula volumétricamente con una solución estandarizada de hidróxido de sodio de concentración 0.01 M, utilizando como indicador naranja de metilo.

Las resistencias obtenidas con el termistor, se midieron utilizando un multímetro digital HP 34420A que tiene una sensibilidad de 10<sup>-6</sup> kΩ. El multímetro se encuentra conectado a una computadora para la adquisición de datos de manera automática y en tiempo real. Los valores de resistencia se convirtieron a valores de temperatura usando la ecuación de calibración.

El hidróxido de sodio utilizado es un producto comercial MERK que tiene grado ISO. La estandarización del hidróxido de sodio se realizó con biftalato ácido de potasio. Para realizar la titulación se tomaron alícuotas de 10 cm<sup>3</sup> y se realizaron al menos tres experimentos para cada experimento de combustión.

Adicionalmente, debe tomarse en cuenta que uno de los productos formados en una reacción de combustión, para compuestos que contienen en su estructura molecular átomos de CHNO es ácido nítrico. Posteriormente, cuando se realizan las correcciones al estado estándar (correcciones de Washburn), se toma en cuenta la energía de la descomposición del ácido nítrico, para formar nitrógeno gaseoso. La energía de tal



descomposición es de  $-59.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a cualquier temperatura cerca de la temperatura ambiente.

### 3.4 Termogravimetría

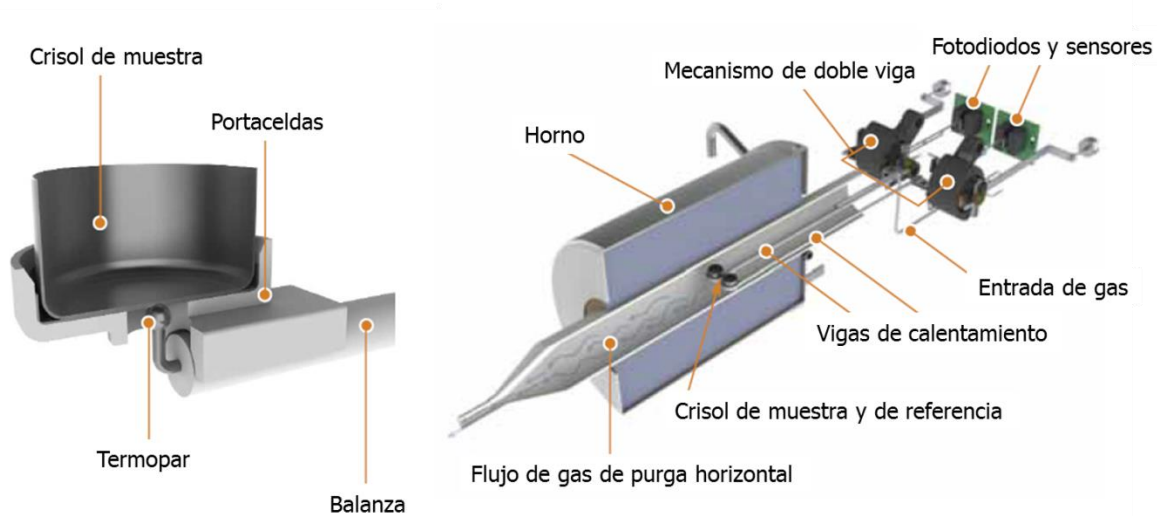
La determinación de la presión de vapor para los compuestos de estudio se llevó a cabo en fase líquida y se utilizó un dispositivo simultáneo DSC/TGA TA Instruments SDT Q600. El equipo está construido por una termobalanza, un sistema de medición y control de temperatura, un horno y un sistema de gas de purga.

La termobalanza diseñada en el dispositivo se encuentra colocada de forma horizontal y es de doble viga. Ésta tiene una capacidad de muestra de 200 mg y una sensibilidad de  $\pm 0.1 \mu\text{g}$ . Con la termobalanza se pueden efectuar mediciones precisas de flujo de energía y variaciones de masa.

El sistema de medición y control de temperatura se realiza con mucha exactitud, debido a que las vigas de la termobalanza están forjadas de tubos de cerámica. Los tubos de cerámica tienen en su interior termopares contruidos de una aleación platino/platino – rodio tipo R. Los termopares miden directamente la temperatura de la muestra con una sensibilidad de  $\pm 0.01 \text{ K}$  y operan dentro del horno calorimétrico en un intervalo de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta 1773 K con un control de temperatura de hasta  $\pm 1.0 \text{ K}$ . Las velocidades de calentamiento que se pueden aplicar varían de  $(0.1 \text{ a } 100) \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , donde se mide simultáneamente el flujo de calor y la variación de la masa.

El horno calorimétrico del SDT Q600 se encuentra ensamblado de manera horizontal dentro de una caja perforada de acero inoxidable. El diseño del horno calorimétrico garantiza el funcionamiento dinámico e isotérmico del equipo en un intervalo de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta 1773 K con un control de temperatura de hasta  $\pm 1.0 \text{ K}$ . El horno se encuentra diseñado de tal modo que es posible obtener un enfriamiento rápido del sistema después de realizar algún experimento, además, el horno se abre y se cierra de manera automática para que el operador pueda manipular de mejor manera el sistema para añadir o quitar la muestra.

El dispositivo calorimétrico cuenta con un sistema horizontal de gas de purga, el cual posee un controlador automático de flujo masa, lo cual proporciona una medición precisa del gas de purga aplicado a las celdas de muestra y de referencia, respectivamente. El flujo de gas de purga a través del horno calorimétrico puede ser controlada en un intervalo que va de  $(1.0 \text{ a } 400) \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ . La figura 22 muestra de manera general el diseño del sensor y del horno del dispositivo SDT Q600.

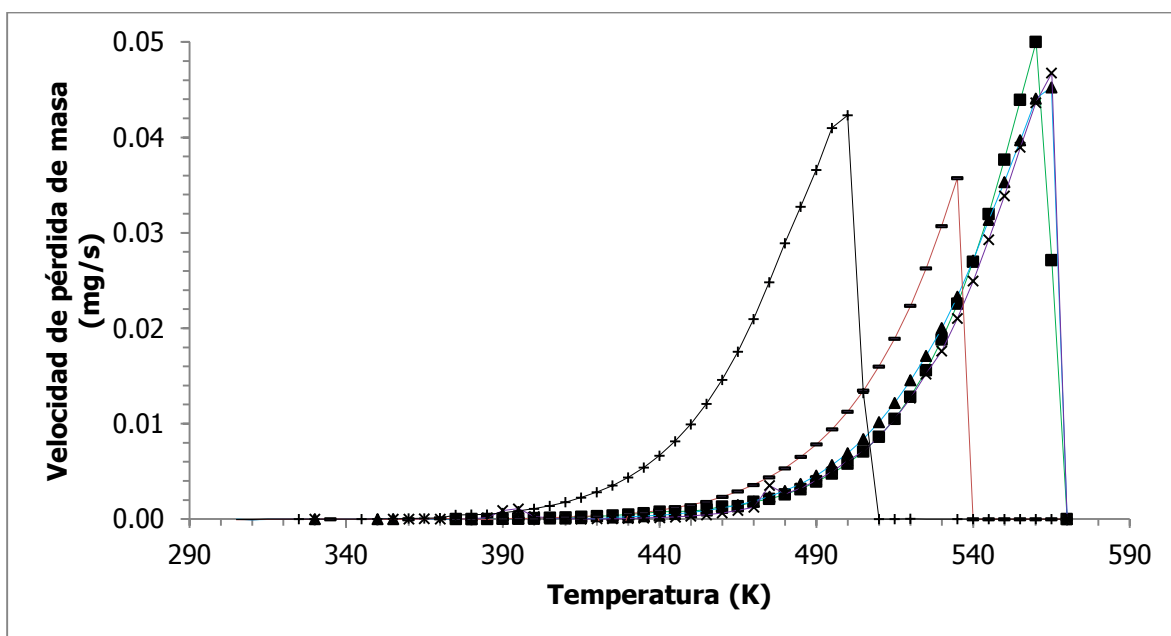


**Figura 22.** Horno calorimétrico SDT Q600.

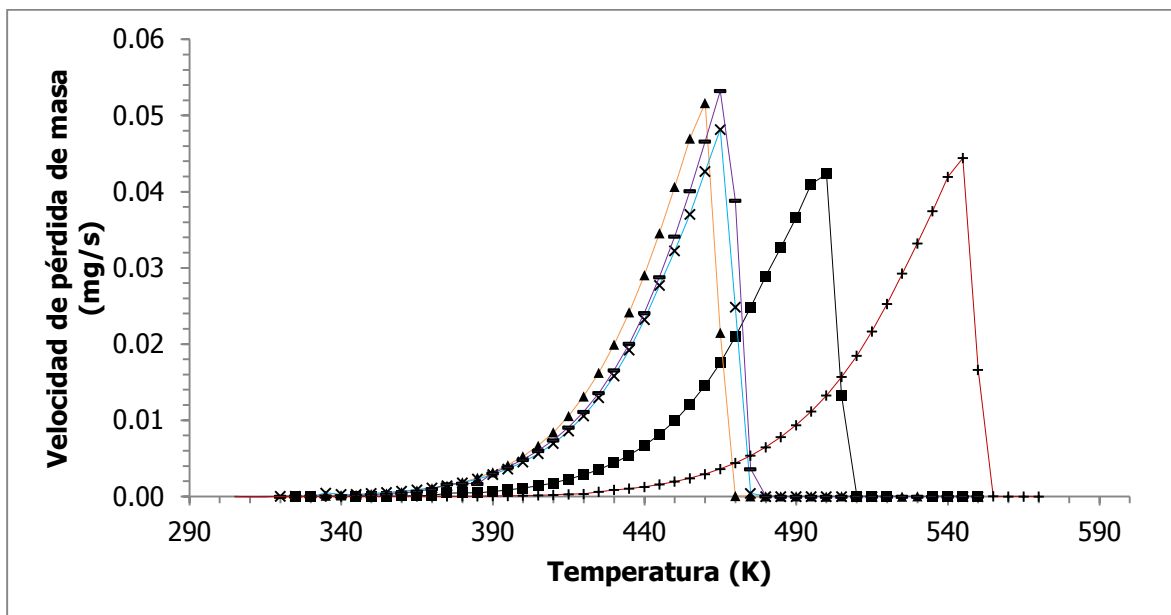
El equipo fue calibrado en masa con un estándar certificado por el NIST, el cual tiene una masa certificada de  $(315.1620 \pm 0.0048)$  mg. Además se calibró la escala de temperatura con un material de referencia, analizando la temperatura de fusión de indio de alta pureza (SRM 2232) que tiene un valor certificado de temperatura de fusión de  $(429.7485 \pm 0.00034)$  K. Adicionalmente el equipo se calibró en flujo de calor, midiendo la capacidad calorífica de una muestra certificada de zafiro (SRM 720) y determinando el calor de fusión de indio, el cual tiene un valor certificado de  $\Delta_{\text{fus}}H = (28.51 \pm 0.19)$  J·g<sup>-1</sup>. La calibración en general, se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> bajo un flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. El flujo de nitrógeno se estableció realizando pruebas preliminares hasta encontrar la mejor relación entre la velocidad de flujo del gas con una pérdida de masa apreciable y perceptible. Con este dispositivo es posible utilizar tiempos experimentales cortos a partir de los cuales es factible obtener un conjunto completo de mediciones, además de evitar exposiciones largas de la muestra a temperaturas altas con lo que reduce la descomposición de la misma. La exactitud de las mediciones calorimétricas es de  $\pm 2\%$  [84].

Después de realizar la calibración del dispositivo calorimétrico SDT Q600, se determinó la constante de vaporización y se realizó la verificación de la fiabilidad de la metodología utilizada para determinar la entalpía de cambio de fase. La constante de vaporización se determinó, midiendo la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura de un material de referencia (pireno ó fenantreno), cuya presión de vapor se encuentra reportada en un intervalo amplio de temperatura. Para verificar la metodología, también se utilizó pireno y fenantreno, los cuales tienen una pureza de  $(0.9996 \pm 0.0003)$  y  $(0.9997 \pm 0.0001)$ , respectivamente. Los dos estándares se escogieron debido a la alta pureza, la estabilidad térmica y a que sus valores de presión de vapor están reportados en un intervalo de temperatura amplio [85-89].

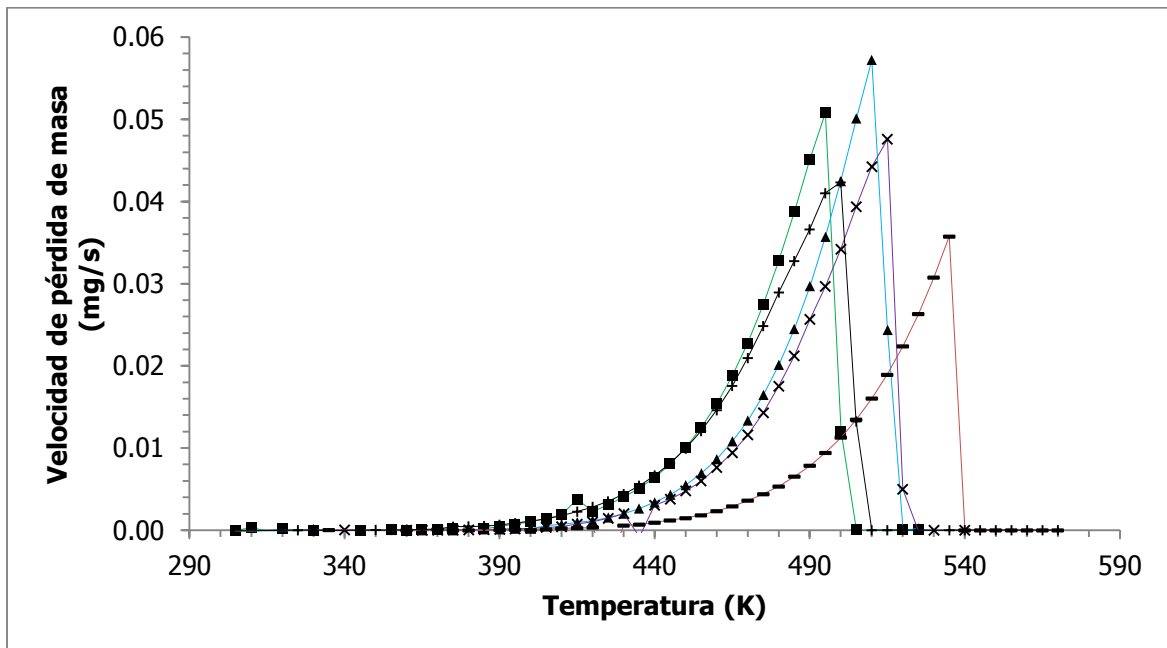
El primer paso para realizar la determinación de la entalpía de cambio de fase, es la determinación de la constante de vaporización, también llamada constante de calibración. Para determinar la constante de vaporización, se realiza un experimento preliminar de los compuestos de estudio, pireno y fenantreno, para observar su velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura y el flujo de energía en forma de calor de todo el proceso. El objetivo de los experimentos preliminares, es comparar si el pireno o el fenantreno están caracterizados por una curva termogravimétrica similar a aquellas de la sustancia en estudio y pueden ser utilizados como material calibrante. Una vez escogido el material calibrante, se realizan los experimentos de pérdida de masa en función de la temperatura bajo las condiciones experimentales adecuadas y de los valores obtenidos de presión de vapor en función de la temperatura del compuesto calibrante se determina la constante de vaporización. Para verificar la metodología utilizada, se realizan los experimentos de pérdida de masa del estándar secundario y se aplica la constante de vaporización a los valores obtenidos de presión de vapor en función de la temperatura y se determina su entalpía de vaporización. En las figuras 23, 24 y 25 se observa la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura de las nitrobenzamidás, nitrobenzaldehídos, metilbenzamidás y los estándares primario y secundario, respectivamente.



**Figura 23.** Curvas representativas ( $dm/dt$ ) del proceso de vaporización de las nitrobenzamidás, fenantreno y pireno utilizados para estimar los datos de la presión de vapor de los compuestos de estudio y la constante de vaporización del dispositivo termogravimétrico SDT Q600. ■ 2-nitrobenzamidá; ▲ 3-nitrobenzamidá; x 4-nitrobenzamidá; – pireno; + fenantreno.



**Figura 24.** Curvas representativas ( $dm/dt$ ) del proceso de vaporización de los nitrobenzaldehídos, fenantreno y pireno utilizados para estimar los datos de la presión de vapor de los compuestos de estudio y la constante de vaporización del dispositivo termogravimétrico SDT Q600. ▲ 2-nitrobenzaldehído; x 3-nitrobenzaldehído; - 4-nitrobenzaldehído; + pireno; ■ fenantreno.



**Figura 25.** Curvas representativas ( $dm/dt$ ) del proceso de vaporización de las metilbenzamidias, fenantreno y pireno utilizados para estimar los datos de la presión de vapor de los compuestos de estudio y la constante de vaporización del dispositivo termogravimétrico SDT Q600. ■ 2-metilbenzamidia; ▲ 3-metilbenzamidia; x 4-metilbenzamidia; - pireno; + fenantreno.

A partir de las curvas de velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura de los compuestos de estudio y materiales de referencia, se optó por utilizar pireno como material calibrante para determinar la constante de vaporización y fenantreno como estándar secundario en la estimación de las presiones de vapor de las nitrobenzamidas y metilbenzamidas de estudio. Mientras que en la estimación de las presiones de vapor de los nitrobenzaldehídos se utilizó fenantreno como material calibrante para determinar la constante de vaporización y pireno como estándar secundario. Cabe mencionar que para escoger el compuesto que es utilizado como material calibrante (estándar primario) para la obtención de la constante de vaporización, también se tomó en cuenta la similitud de las curvas de fusión y vaporización de los compuestos de estudio con el material de referencia.

De manera general, el procedimiento utilizado en la determinación de la constante de vaporización y las presiones de vapor para los compuestos de estudio fue el siguiente:

1. Se lava cuidadosamente el recipiente donde se coloca la muestra. El recipiente es un crisol cilíndrico de platino, el cual tiene una altura de 7.0 mm.
2. El crisol se lleva a fuego directo por 5 minutos aproximadamente, para eliminar cualquier impureza que no se haya removido al lavar la celda.
3. Se deja enfriar la celda y se le añade una cantidad de muestra de estudio.
4. Se abre el horno del dispositivo termogravimétrico.
5. Se coloca la celda con la muestra en el portaceldas de muestra y en el portaceldas de referencia se coloca una celda de platino vacía y se cierra el horno.
6. Se programan, los equilibrios térmicos, intervalos de temperatura, velocidades de calentamiento, la velocidad de flujo de gas de purga y se inicia el experimento.
7. Al finalizar el experimento se deja enfriar el horno calorimétrico.
8. Cuando la temperatura del sistema llega a temperatura ambiente se abre el horno calorimétrico y se retira la celda de muestra.
9. Se cierra el dispositivo y la celda de muestra se lava para iniciar otro experimento.

La determinación de la constante de vaporización y las presiones de vapor de los compuestos de estudio se llevaron a cabo con los siguientes métodos:

- ✓ Para nitrobenzaldehídos y metilbenzamidas: un equilibrio a 303 K, una velocidad de calentamiento de  $10.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  desde 303 K hasta 543 K y un flujo de nitrógeno de  $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .
- ✓ Para nitrobenzamidas: un equilibrio a 303 K, una velocidad de calentamiento de  $10.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  desde 303 K hasta 573 K y un flujo de nitrógeno de  $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

Además, la velocidad de flujo de nitrógeno utilizado como gas de purga fue de  $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  y se determinó de experimentos preliminares que indicaron la mejor relación entre una velocidad lenta de flujo de gas y una perceptible y exacta medida de pérdida de masa.

## CAPÍTULO 4

### 4. Resultados experimentales y discusión

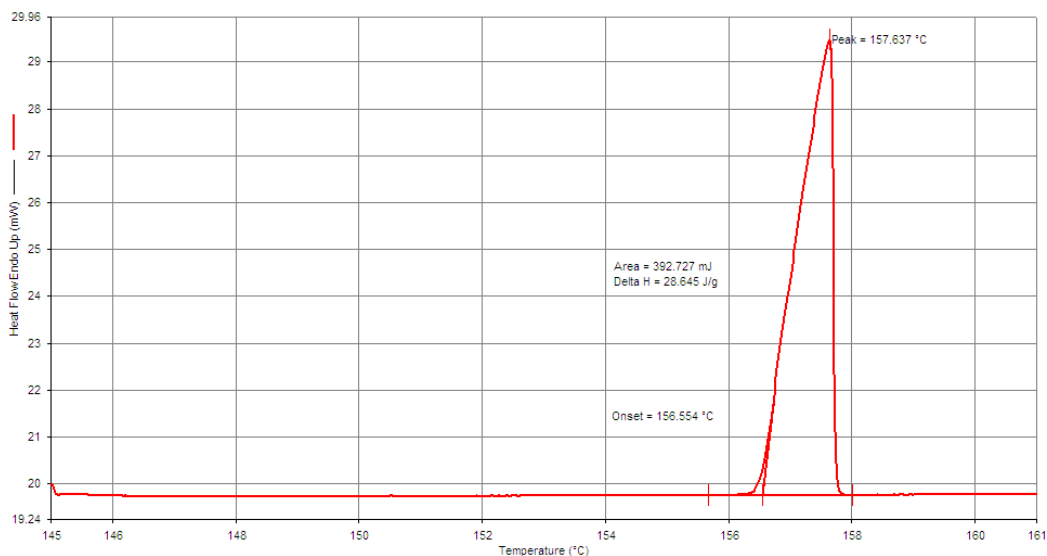
Las técnicas calorimétricas utilizadas en este trabajo fueron calorimetría diferencial de barrido, calorimetría de combustión y termogravimetría. A partir de éstas, se obtuvieron los siguientes resultados experimentales para metilbenzamidás, nitrobenzamidás y nitrobenzaldehídos.

#### 4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

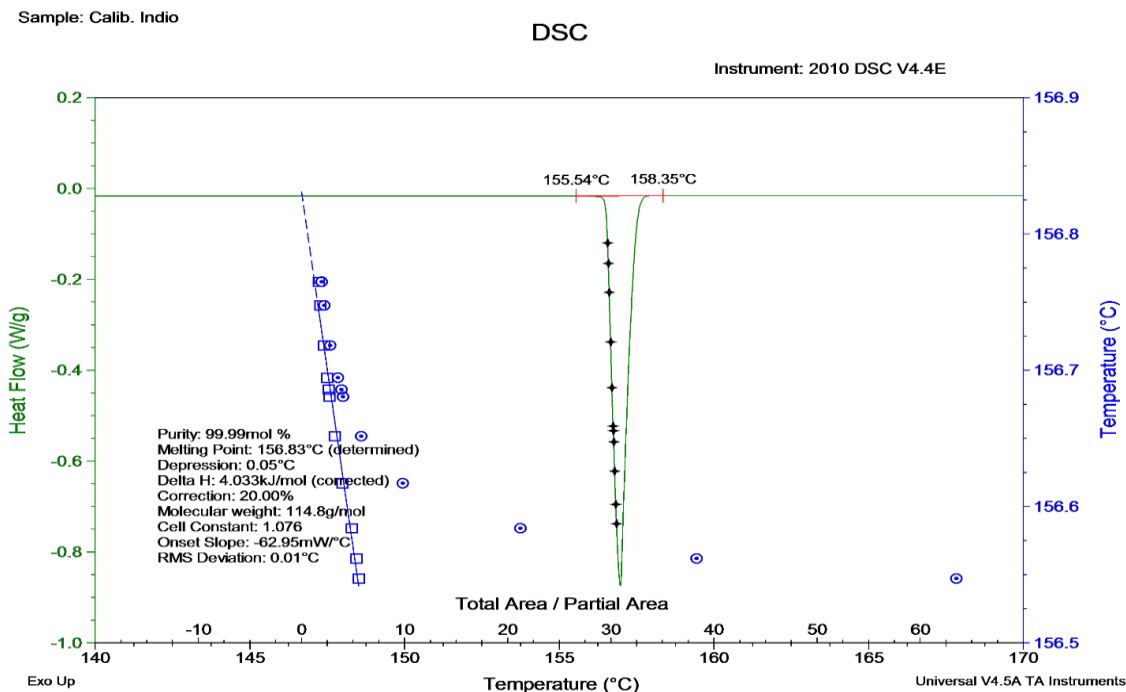
##### 4.1.1 Pureza, temperatura y entalpía de fusión.

En las tablas 6, 7 y 8 se muestran resultados experimentales obtenidos por calorimetría diferencial de barrido, donde se pueden observar propiedades como fracción molar ( $x$ ), temperatura de fusión ( $T_{fus}$ ) y entalpía de fusión  $\Delta_{cr}^l H_m(T_{fus})$  de los compuestos de estudio. Los experimentos se realizaron utilizando la técnica de fusión fraccionada. La temperatura de fusión se determinó como la temperatura onset del pico de fusión de los termogramas obtenidos y la entalpía de fusión se obtuvo al integrar el pico de fusión. Los experimentos para las nitrobenzamidás y nitrobenzaldehídos se realizaron con un DSC7 de Perkin – Elmer; mientras que los experimentos para metilbenzamidás se realizaron con un DSC TA Instruments 2010.

La calibración de los equipos en temperatura y flujo de energía de los dispositivos, se realizó con indio de alta pureza. Los resultados de temperatura de fusión y entalpía de fusión que se obtuvieron de la calibración coinciden con los valores reportados en la literatura [90]. Los termogramas obtenidos de la calibración se muestran en las figuras 26 y 27.



**Figura 26.** Termograma de calibración del DSC7 de Perkin – Elmer con indio.



**Figura 27.** Termograma de calibración del TA Instruments 2010 con indio.

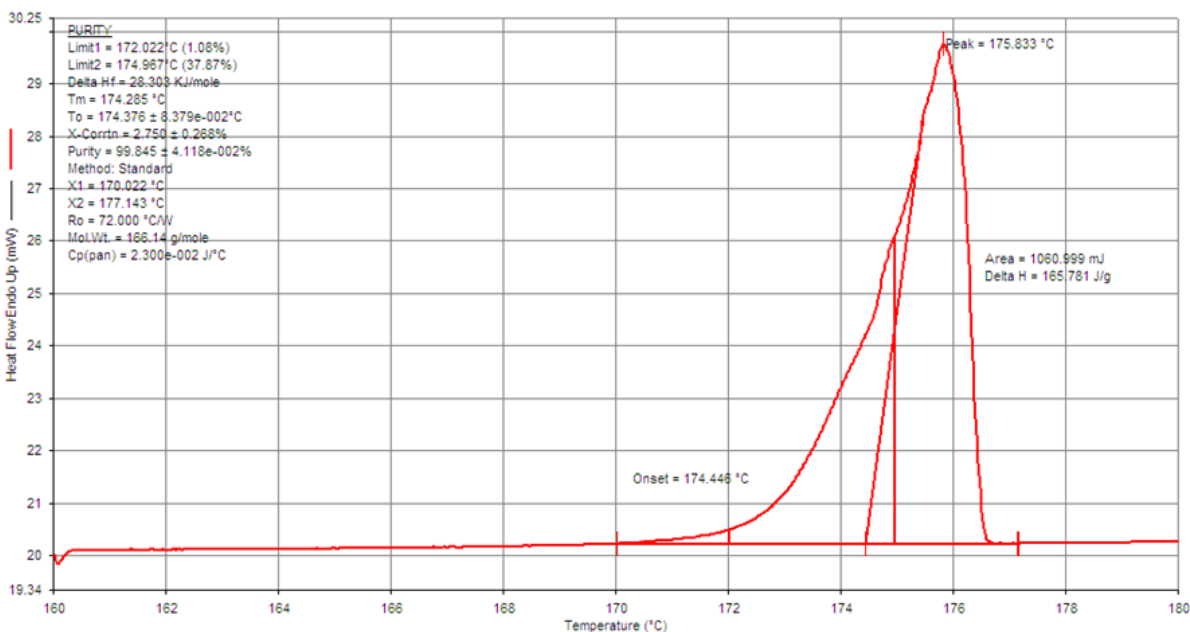
De la tabla 6 se observa que el compuesto 4-nitrobenzamida es el isómero de las nitrobenzamidias que tiene mayor entalpía y temperatura de fusión. Este comportamiento se debe principalmente a que la estructura monoclinica del isómero 2-nitrobenzamida tiene dos enlaces de hidrógeno intermoleculares  $N-H \cdots C=O$ , y el grupo nitro no participa en el enlace intermolecular [91]. Del mismo modo, para la 3-nitrobenzamida, la estructura cristalina involucra solo dímeros a través de dos enlaces de hidrógeno intermoleculares  $N-H \cdots C=O$  [92]. Mientras que para la 4-nitrobenzamida, además de la unión intermolecular entre la amida y el grupo carbonilo, existen dos enlaces de hidrógeno adicionales entre la amida y el grupo nitro [93]. A mayor número de enlaces intermoleculares en la estructura cristalina implica tener una mayor energía de cohesión y por lo tanto la temperatura de fusión aumenta. Es importante mencionar que los valores de temperatura de fusión que se obtuvieron en este trabajo coinciden con los valores reportados en la literatura y se encuentran en el intervalo de temperatura de (447 a 448) K para 2-nitrobenzamida; (413 a 416) K para 3-nitrobenzamida y (470 a 472) K para 4-nitrobenzamida [94-96]. Los termogramas experimentales representativos de los isómeros de la nitrobenzamida se muestran en las figuras 28, 29 y 30.



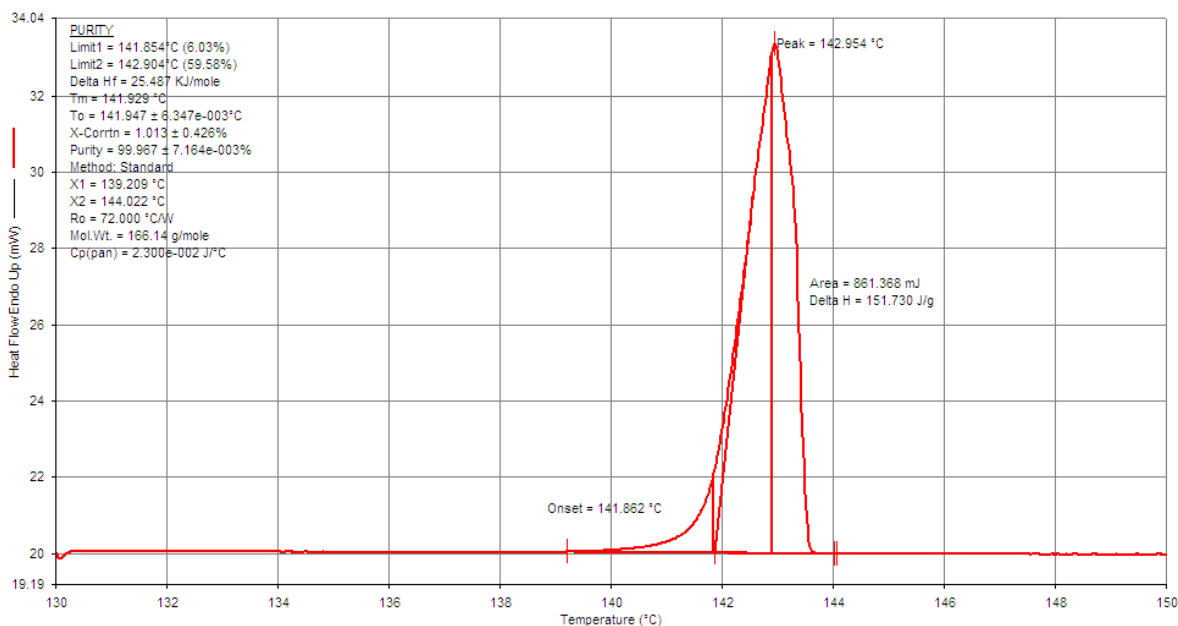
**Tabla 6.** <sup>a</sup>Resultados de pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión de nitrobenzamidás determinadas por calorimetría diferencial de barrido.

$\frac{m_{\text{muestra}}}{\text{mg}}$	$x$	$T_{\text{fus}}$ K	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{I}} H_{\text{m}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
2-nitrobenzamida (2NBA)			
6.340	0.9981	447.01	27.76
6.583	0.9986	446.80	27.75
5.702	0.9983	447.06	27.67
	$0.9983 \pm 0.0002$	$446.95 \pm 0.14$	$27.73 \pm 0.05$
3-nitrobenzamida (3NBA)			
5.550	0.9960	414.74	24.63
6.119	0.9961	414.46	24.37
5.527	0.9962	414.79	24.74
	$0.9961 \pm 0.0001$	$414.66 \pm 0.18$	$24.58 \pm 0.19$
4-nitrobenzamida (4NBA)			
5.761	0.9987	473.90	30.23
5.447	0.9982	473.13	30.00
4.906	0.9983	473.42	30.05
	$0.9984 \pm 0.0003$	$473.48 \pm 0.39$	$30.09 \pm 0.13$

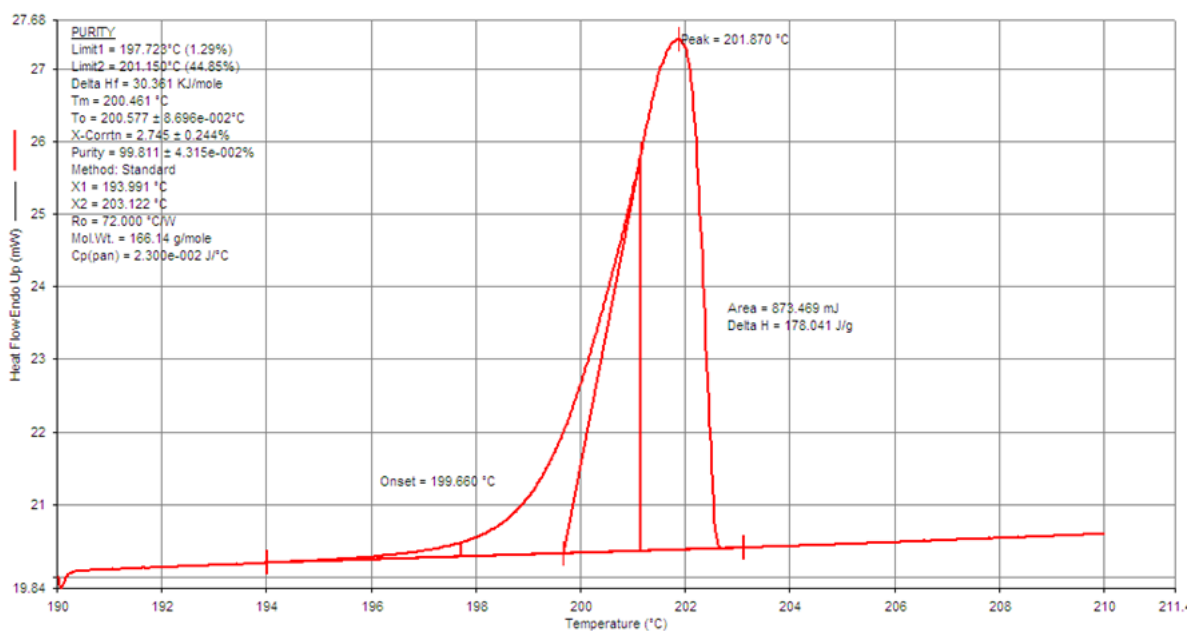
<sup>a</sup>La incertidumbre asociada a cada valor promedio corresponde a la desviación estándar de 3 determinaciones experimentales, lo cual implica que es una incertidumbre estándar.



**Figura 28.** Termograma representativo de fusión de 2-nitrobenzamida.



**Figura 29.** Termograma representativo de fusión de 3-nitrobenzamida.



**Figura 30.** Termograma representativo de fusión de 4-nitrobenzamida.

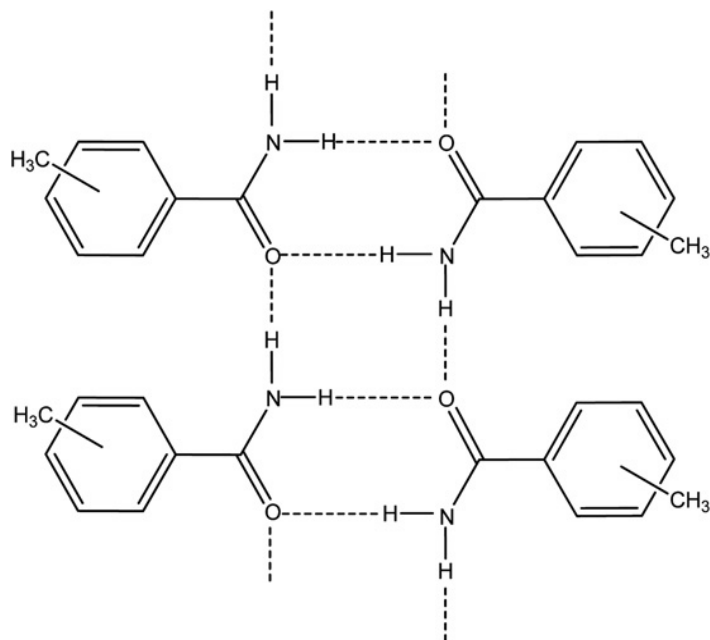
En la tabla 7 se observa que el isómero 4-metilbenzamida es el que presenta la mayor temperatura y entalpía de fusión. Las estructuras de rayos-x de la benzamida, 2-metilbenzamida y 3-metilbenzamida muestran que en sus arreglos cristalinos existen dos enlaces de hidrógeno intermolecular N-H·····O [97-99]. Estos enlaces forman dos tipos de

interacciones, la primera es entre dos moléculas y la segunda es entre dos dímeros. Los dos tipos de interacciones intermoleculares presentan pequeñas diferencias en la distancia de interacción entre ellos. Para 2-metilbenzamida la distancia de interacción entre moléculas es de 300 pm y la interacción entre dímeros es de 286 pm. En 3-metilbenzamida, la distancia de interacción entre moléculas es de 322 pm y entre dímeros es de 297 pm. Es importante mencionar que la estructura cristalina del isómero 4-metilbenzamida no se encuentra reportada y se asume que tiene el mismo comportamiento que sus isómeros, donde existen dos enlaces de hidrógeno intermolecular en fase cristalina. Además, el grupo metilo no forma parte en esta interacción y de acuerdo a los valores experimentales que se obtuvieron, conforme el grupo metilo se aleja del grupo amida, las interacciones intermoleculares son más fuertes. La estructura cristalina y los termogramas experimentales representativos de los isómeros de la metilbenzamida se muestran en las figuras 31, 32, 33 y 34.

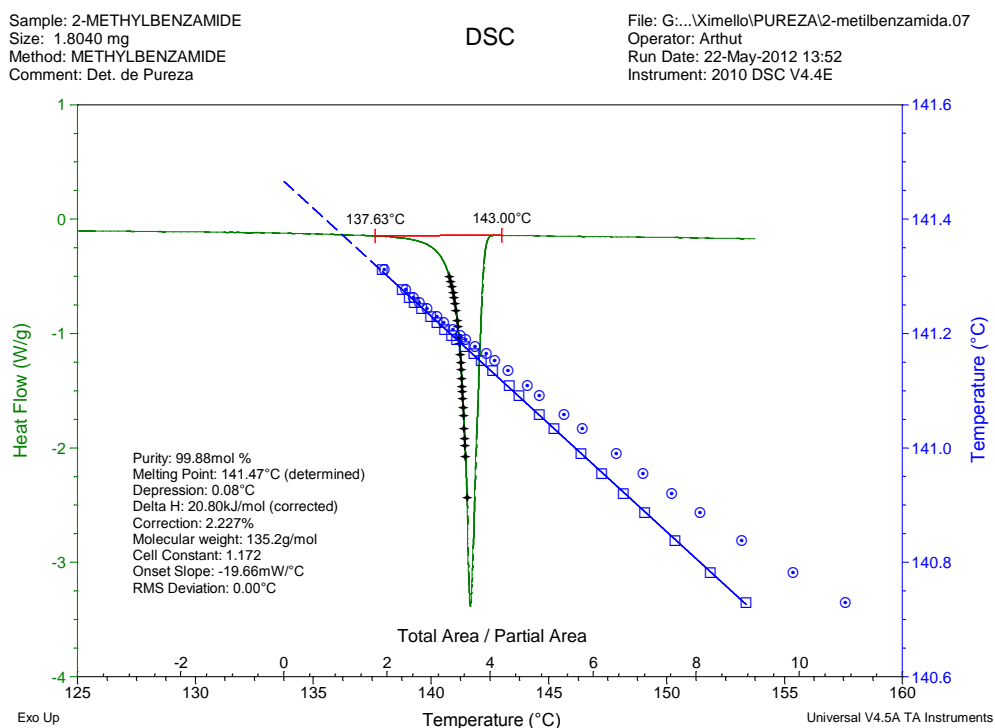
**Tabla 7.** <sup>a</sup>Resultados de pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión de metilbenzamidias determinadas por calorimetría diferencial de barrido.

$\frac{m_{\text{muestra}}}{\text{mg}}$	$x$	$T_{\text{fus}}$ K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}(T_{\text{fus}})$ kJ·mol <sup>-1</sup>
2-metilbenzamida (2MBA)			
5.152	0.9971	413.16	22.0
4.900	0.9970	412.95	21.8
5.394	0.9971	413.18	21.7
5.097	0.9971	413.11	22.0
	$0.9971 \pm 0.0001$	$413.10 \pm 0.10$	$21.86 \pm 0.14$
3-metilbenzamida (3MBA)			
4.526	0.9989	363.07	20.1
5.060	0.9992	363.06	20.0
5.325	0.9991	363.14	20.0
4.933	0.9984	362.57	20.1
	$0.9989 \pm 0.0004$	$362.96 \pm 0.26$	$20.07 \pm 0.03$
4-metilbenzamida (4MBA)			
6.006	0.9999	433.31	27.0
6.704	0.9999	432.75	27.2
6.833	0.9999	432.88	27.1
5.964	0.9999	432.96	27.2
	$0.9999 \pm 0.0001$	$432.97 \pm 0.24$	$27.12 \pm 0.07$

<sup>a</sup>La incertidumbre asociada a cada valor promedio corresponde a la desviación estándar de 4 determinaciones experimentales, lo cual implica que es una incertidumbre estándar. Las propiedades se obtuvieron con un DSC TA Instrumets 2010.



**Figura 31.** Representación del arreglo cristalino de metilbenzamidias.



**Figura 32.** Termograma representativo de fusión de 2-metilbenzamidias.

Sample: 3-METHYBENZAMIDE  
Size: 2.7040 mg  
Method: 3-METILBENZAMIDE  
Comment: Det. de Pureza

DSC

File: D:\...PUREZA\3-metilbenzamida.05  
Operator: Arthur  
Run Date: 13-Jul-2012 10:07  
Instrument: 2010 DSC V4.4E

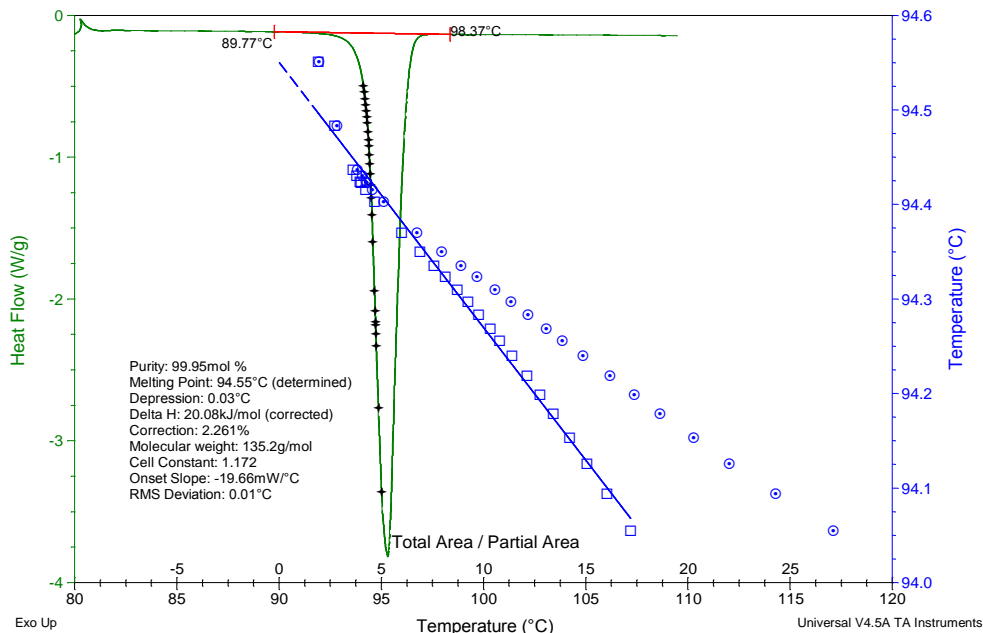


Figura 33. Termograma representativo de fusión de 3-metilbenzamidias.

Sample: 4-METHYBENZAMIDE  
Size: 2.2900 mg  
Method: 4-METHYLBENZAMIDA  
Comment: Det. de Pureza

DSC

File: D:\...PUREZA\4-metilbenzamida.06  
Operator: Arthur  
Run Date: 17-Jul-2012 16:24  
Instrument: 2010 DSC V4.4E

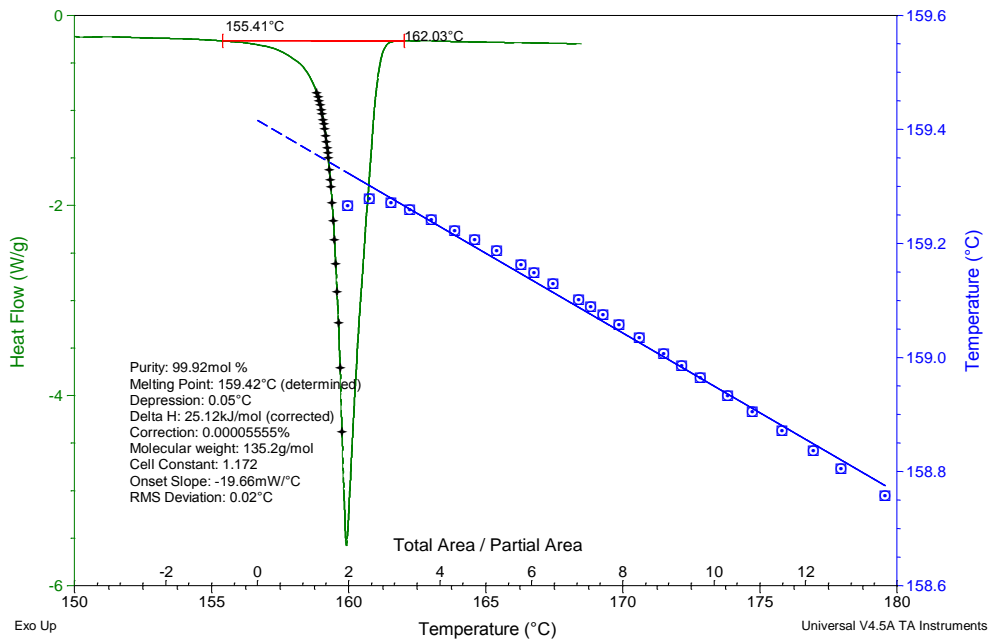


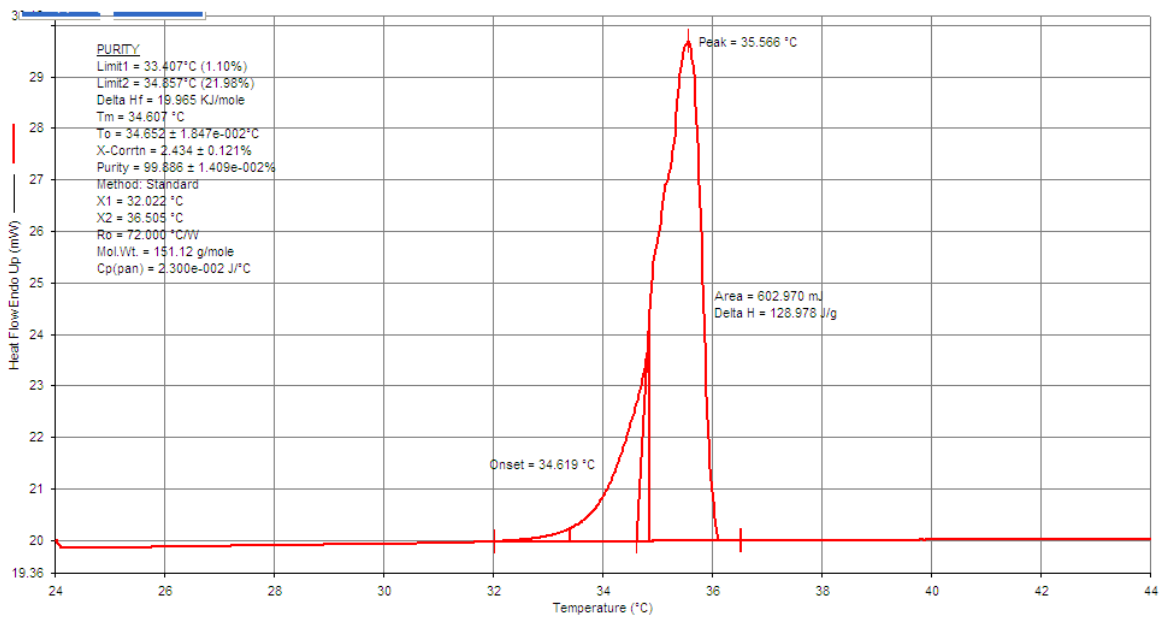
Figura 34. Termograma representativo de fusión de 4-metilbenzamidias.

De la tabla 8 se observa que el isómero 4-nitrobenzaldehído es el compuesto que presenta mayor temperatura de fusión y entalpía de fusión. Esto se debe a que el compuesto tiene un mayor empaquetamiento en la estructura cristalina y por lo tanto una mayor energía de cohesión. De acuerdo a la estructura molecular, se puede decir que además de las interacciones intermoleculares que pueden formarse en los isómeros del nitrobenzaldehído, en el 2-nitrobenzaldehído es posible la formación de un puente intramolecular que puede estar afectando la red cristalina. De acuerdo a los valores obtenidos, el grupo nitro influye en el valor de la temperatura de fusión. Con los datos de temperatura de fusión se observa que cuando el grupo nitro se aleja de la amida, la temperatura de fusión aumenta, es decir que ya no existe la formación del puente intramolecular que afecta al empaquetamiento cristalino. Los termogramas experimentales representativos de los nitrobenzaldehídos se muestran en las figuras 35, 36 y 37. El termograma del 4-nitrobenzaldehído muestra un pico ancho no muy bien definido como si existiera una impureza o alguna transición que se traslapa con el pico de fusión del compuesto, razón por la cual se hicieron dos pruebas de calentamiento a velocidades de  $0.2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y  $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente, para verificar este comportamiento y no se observaron transiciones adicionales al proceso de interés.

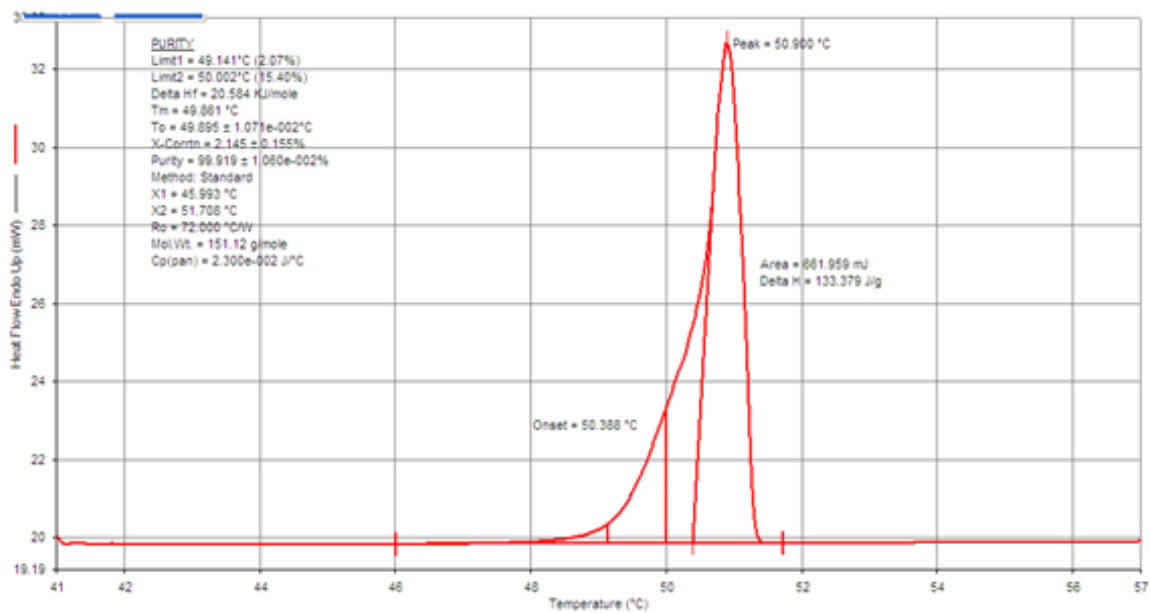
**Tabla 8.** <sup>a</sup>Resultados de pureza, temperatura de fusión y entalpía de fusión de nitrobenzaldehídos determinadas por calorimetría diferencial de barrido.

$\frac{m_{\text{muestra}}}{\text{mg}}$	$x$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
2-nitrobenzaldehído (2NBAL)			
4.846	0.9989	307.66	19.35
4.675	0.9989	307.77	19.49
5.151	0.9988	308.10	19.47
4.761	0.9989	308.08	19.51
5.729	0.9988	308.19	19.39
	$0.9988 \pm 0.0001$	$307.96 \pm 0.23$	$19.44 \pm 0.1$
3-nitrobenzaldehído (3NBAL)			
4.705	0.9991	323.50	20.12
5.315	0.9991	323.46	20.11
5.113	0.9990	323.49	20.11
4.963	0.9992	323.54	20.16
4.621	0.9991	323.44	20.16
	$0.9991 \pm 0.0001$	$323.49 \pm 0.04$	$20.13 \pm 0.1$
4-nitrobenzaldehído (4NBAL)			
5.211	0.9990	374.58	21.80
5.156	0.9991	374.77	21.80
5.081	0.9991	374.87	21.83
5.517	0.9991	375.03	21.86
5.569	0.9993	374.70	22.03
	$0.9991 \pm 0.0001$	$374.79 \pm 0.17$	$21.86 \pm 0.1$

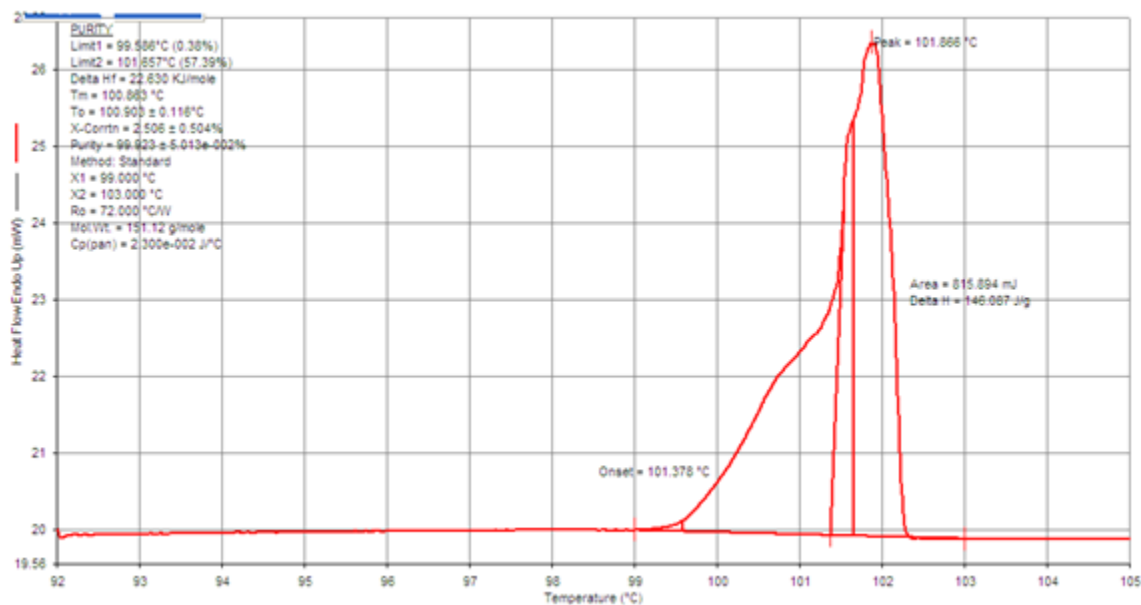
<sup>a</sup>La incertidumbre asociada a cada valor promedio corresponde a la desviación estándar de 5 determinaciones experimentales, lo cual implica que es una incertidumbre estándar.



**Figura 35.** Termograma representativo de fusión de 2-nitrobenzaldehído.



**Figura 36.** Termograma representativo de fusión de 3-nitrobenzaldehído.



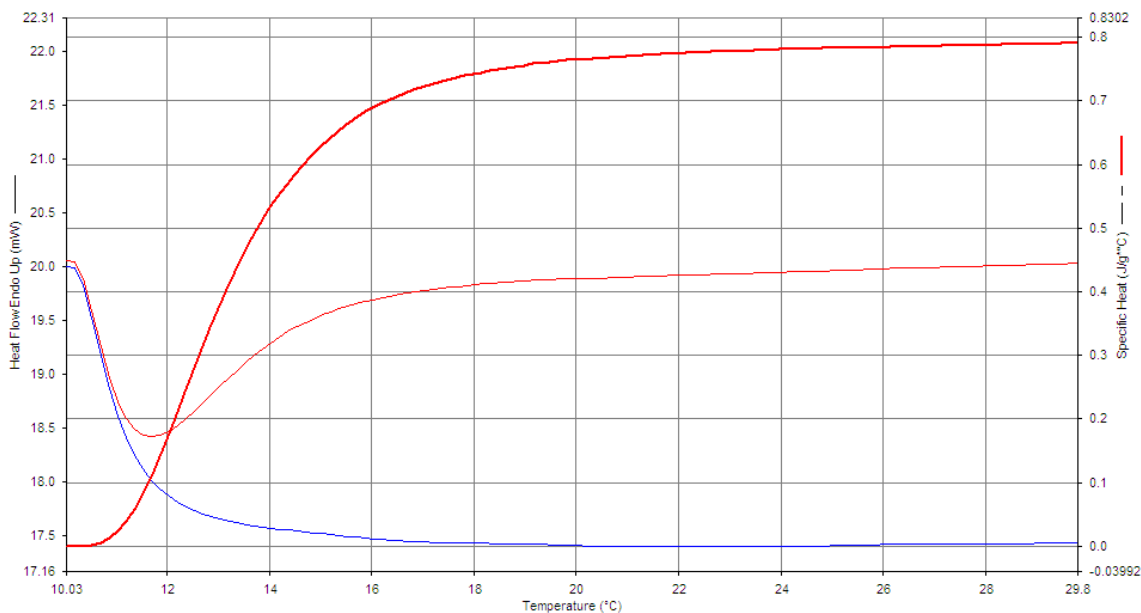
**Figura 37.** Termograma representativo de fusión de 4-nitrobenzaldehído.

#### 4.1.2 Capacidad calorífica

La capacidad calorífica es la cantidad de energía que se necesita suministrar a una sustancia para incrementar su temperatura en una cantidad diferencial (generalmente a presión o volumen constante). La determinación de la capacidad calorífica se realizó con dos dispositivos, un DSC7 de Perkin – Elmer y un TA Instruments 2010. El DSC7 se calibró, midiendo la capacidad calorífica de zafiro sintético, el cual tiene reportadas sus propiedades en un intervalo amplio de temperatura. El gráfico obtenido de la calibración del dispositivo se muestra en la figura 38. La línea azul corresponde a la línea base, la línea roja que se encuentra en medio corresponde a la muestra y la línea roja que está en la parte superior corresponde a la capacidad calorífica de la muestra.

La determinación de la capacidad calorífica de los nitrobenzaldehídos se realizó con un DSC7. Se realizaron al menos tres experimentos para cada compuesto. Los resultados de capacidad calorífica en un intervalo de temperatura de (290.15 a 298.15) K de nitrobenzaldehídos se muestran en las tablas 9, 10 y 11. Los termogramas experimentales representativos de capacidad calorífica de cada isómero del nitrobenzaldehído se muestran en las figuras 39, 40, 41; mientras que la capacidad calorífica de los tres isómeros se muestra en la figura 42.





**Figura 38.** Termograma de calibración del DSC7.

**Tabla 9.** Resultados experimentales de capacidad calorífica en fase sólida de 2-nitrobenzaldehído.

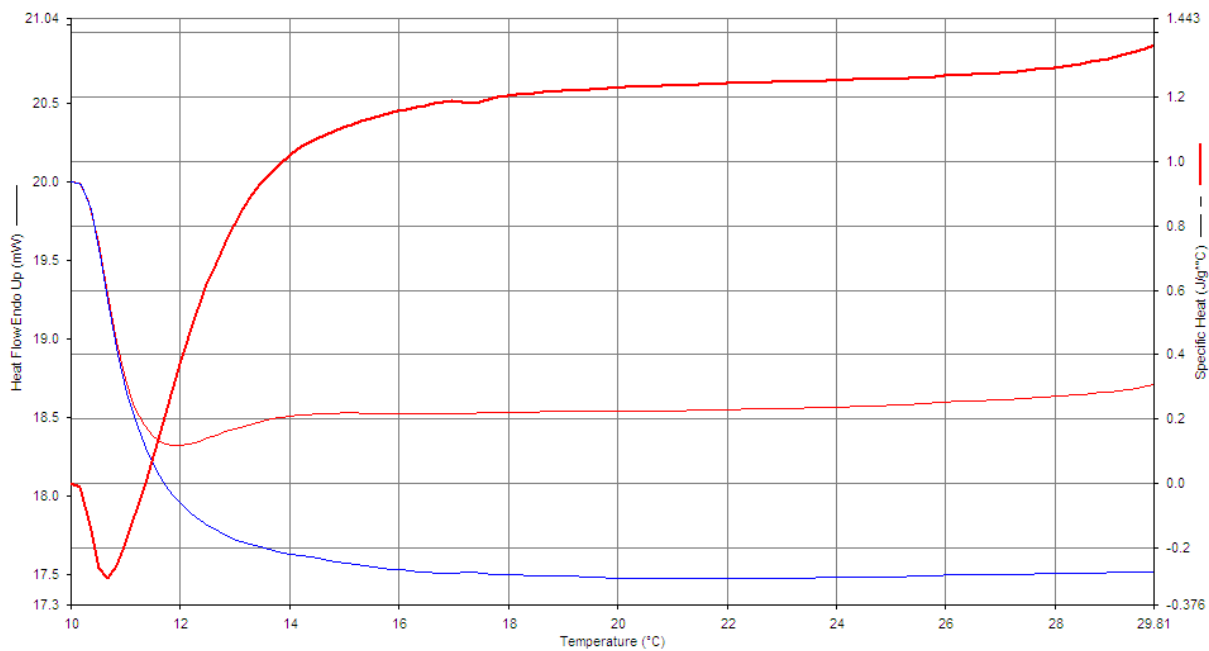
$T$ °C	$T$ K	$C_p$ J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>			Promedio
		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	
17	290.15	1.187	1.178	1.149	1.171
18	291.15	1.203	1.192	1.166	1.187
19	292.15	1.218	1.206	1.182	1.202
20	293.15	1.228	1.216	1.196	1.213
21	294.15	1.234	1.222	1.204	1.220
22	295.15	1.241	1.228	1.215	1.228
23	296.15	1.246	1.233	1.222	1.234
24	297.15	1.250	1.238	1.232	1.240
<b>25</b>	<b>298.15</b>	<b>1.255</b>	<b>1.244</b>	<b>1.239</b>	<b>1.246</b>

**Tabla 10.** Resultados experimentales de capacidad calorífica en fase sólida de 3-nitrobenzaldehído.

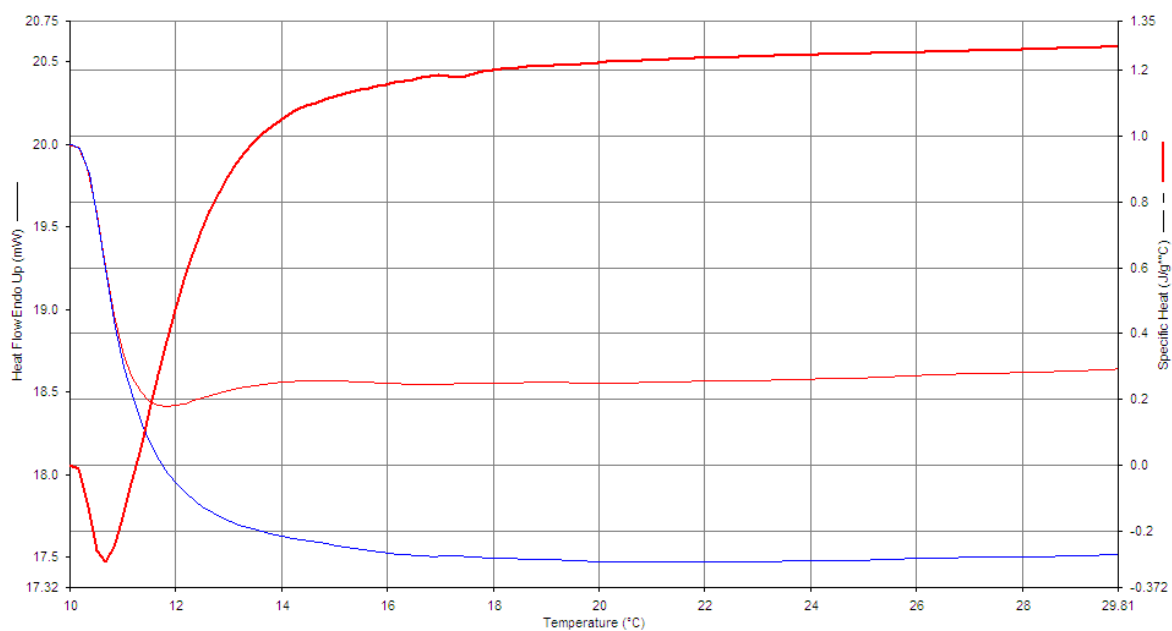
$T$ °C	$T$ K	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$			Promedio
		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	
17	290.15	1.186	1.187	1.170	1.181
18	291.15	1.202	1.209	1.193	1.201
19	292.15	1.214	1.222	1.206	1.214
20	293.15	1.225	1.234	1.220	1.226
21	294.15	1.231	1.239	1.226	1.232
22	295.15	1.239	1.246	1.236	1.240
23	296.15	1.244	1.251	1.243	1.246
24	297.15	1.248	1.255	1.248	1.250
<b>25</b>	<b>298.15</b>	<b>1.251</b>	<b>1.257</b>	<b>1.253</b>	<b>1.254</b>

**Tabla 11.** Resultados experimentales de capacidad calorífica en fase sólida de 4-nitrobenzaldehído.

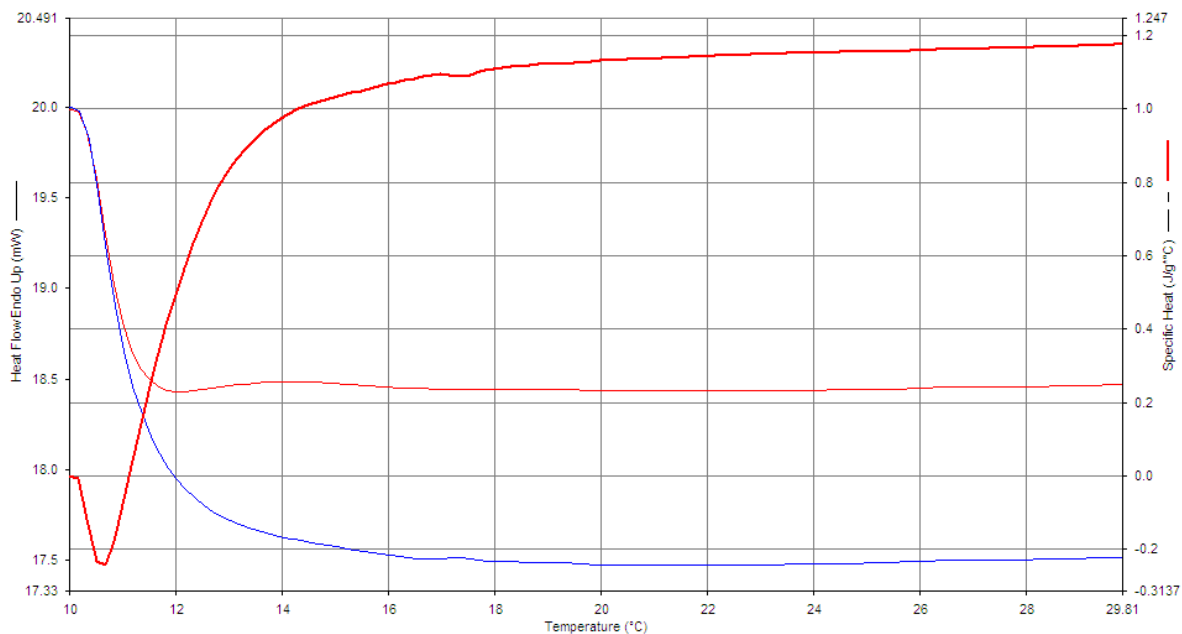
$T$ °C	$T$ K	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$			Promedio
		Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	
17	290.15	1.096	1.094	1.101	1.097
18	291.15	1.110	1.109	1.113	1.111
19	292.15	1.122	1.123	1.126	1.124
20	293.15	1.132	1.134	1.136	1.134
21	294.15	1.138	1.142	1.141	1.140
22	295.15	1.144	1.149	1.148	1.147
23	296.15	1.149	1.154	1.153	1.152
24	297.15	1.153	1.158	1.156	1.156
<b>25</b>	<b>298.15</b>	<b>1.156</b>	<b>1.162</b>	<b>1.160</b>	<b>1.159</b>



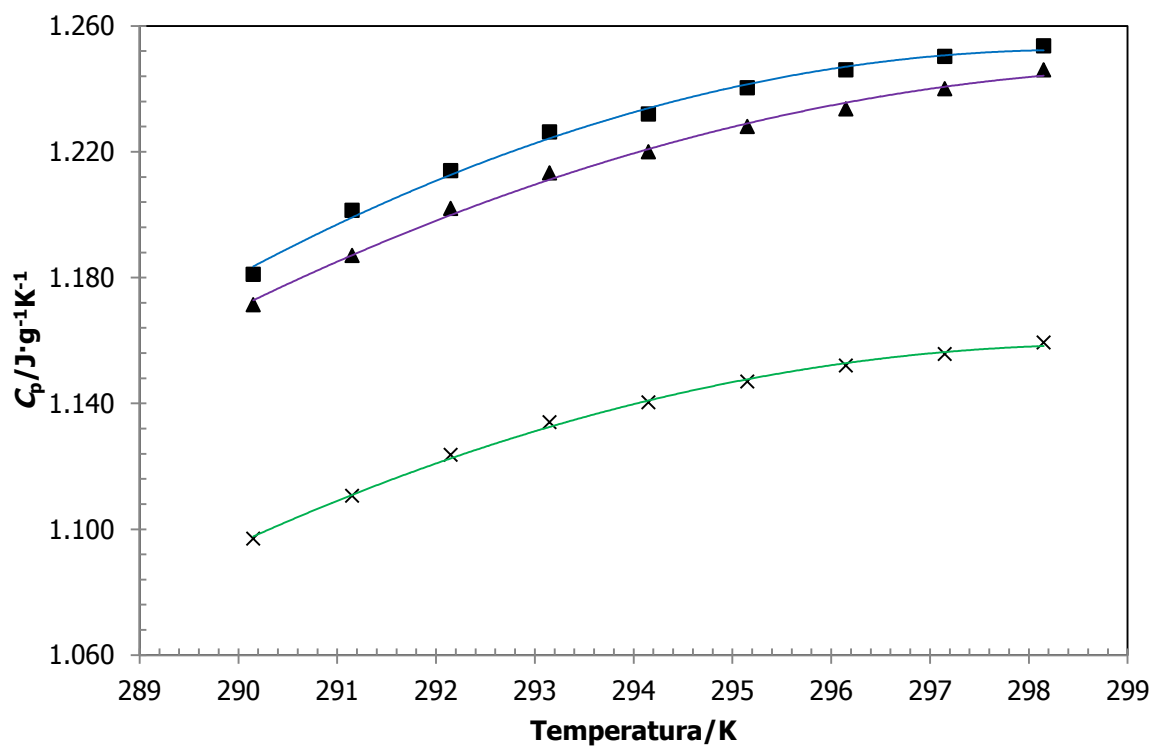
**Figura 39.** Termograma de capacidad calorífica de 2-nitrobenzaldeído generado en el DSC7 de Perkin – Elmer.



**Figura 40.** Termograma de capacidad calorífica de 3-nitrobenzaldeído generado en el DSC7 de Perkin – Elmer.



**Figura 41.** Termograma de capacidad calorífica de 4-nitrobenzaldehído generado en el DSC7 de Perkin – Elmer.



**Figura 42.** Termograma de capacidad calorífica de los tres isómeros del nitrobenzaldehído en un intervalo de temperatura de 290.15 K a 298.15 K. ▲ Serie experimental del 2NBAL, ■ Serie experimental del 3NBAL, X Serie experimental del 4NBAL.

La capacidad calorífica de las nitrobenzamidias se obtuvo con un DSC TA Instruments 2010. Se realizaron 4 experimentos para cada isómero. Los resultados de capacidad calorífica para cada isómero se muestran en las tablas 12, 13 y 14. Los termogramas característicos para cada isómero de la nitrobenzamida se muestran en las figuras 43, 44 y 45. En los termogramas, generalmente la línea inferior corresponde a la línea base, la línea superior a la línea de referencia, la línea que se encuentra en medio es la línea de la muestra y la línea azul que atraviesa el termograma es la capacidad calorífica en función de la temperatura de la muestra.

**Tabla 12.** Resultados experimentales de capacidad calorífica en fase sólida de 2-nitrobenzamida a  $T = 298.15$  K.

Experimento	$\frac{C_p}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
1	1.326
2	1.313
3	1.307
4	1.349
5	1.377
<b>Promedio</b>	$1.334 \pm 0.013^a$

<sup>a</sup>La incertidumbre asociada a cada valor promedio corresponde a la desviación estándar de 5 determinaciones experimentales, lo cual implica que es una incertidumbre estándar.

**Tabla 13.** Resultados experimentales de capacidad calorífica en fase sólida de 3-nitrobenzamida a  $T = 298.15$  K.

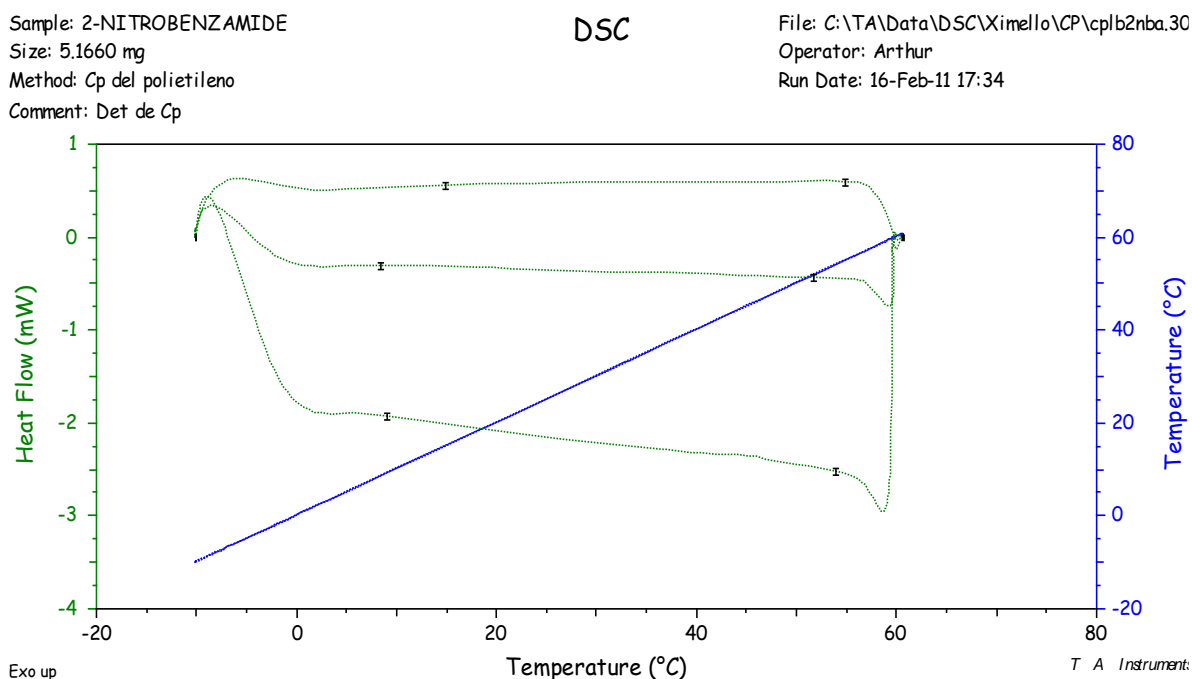
Experimento	$\frac{C_p}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
1	1.429
2	1.446
3	1.404
4	1.406
5	1.441
<b>Promedio</b>	$1.425 \pm 0.009^a$

<sup>a</sup>La incertidumbre asociada a cada valor promedio corresponde a la desviación estándar de 5 determinaciones experimentales, lo cual implica que es una incertidumbre estándar.

**Tabla 14.** Resultados experimentales de capacidad calorífica en fase sólida de 4-nitrobenzamida a  $T = 298.15$  K.

Experimento	$\frac{C_p}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
1	1.276
2	1.286
3	1.285
4	1.278
<b>Promedio</b>	<b><math>1.280 \pm 0.002^a</math></b>

<sup>a</sup>La incertidumbre asociada a cada valor promedio corresponde a la desviación estándar de 4 determinaciones experimentales, lo cual implica que es una incertidumbre estándar.

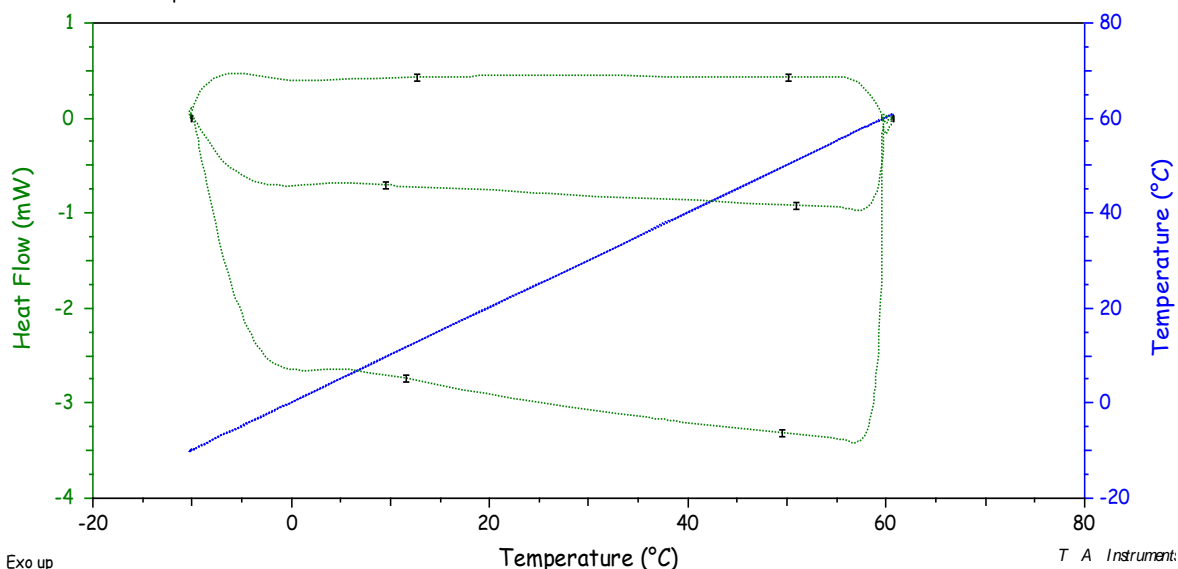


**Figura 43.** Termograma de capacidad calorífica de 2-nitrobenzamida obtenida por DSC TA Instruments 2010.

Sample: 3-NITROBENZAMIDE  
Size: 5.0170 mg  
Method: Cp del polietileno  
Comment: Det. de Cp

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Ximello\CP\cplb3nba.74  
Operator: Arthur  
Run Date: 20-Jan-11 14:10

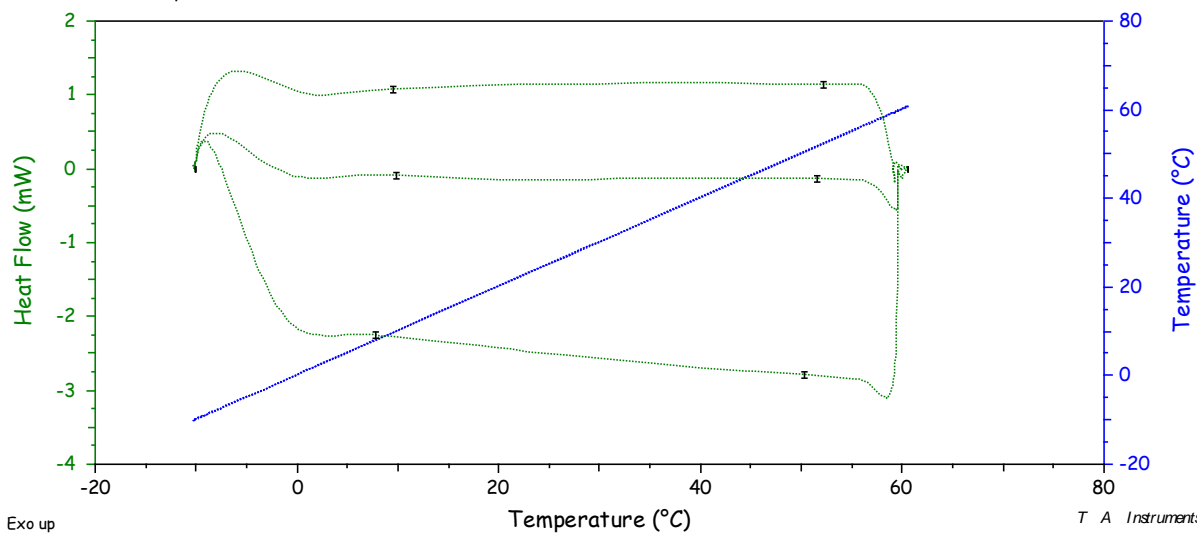


**Figura 44.** Termograma de capacidad calorífica de 3-nitrobenzamida obtenida por DSC TA Instruments 2010.

Sample: 4-NITROBENZAMIDE  
Size: 4.6300 mg  
Method: Cp del polietileno  
Comment: Det. de cp

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\Ximello\CP\cplb4nba.24  
Operator: Arthur  
Run Date: 18-Jul-11 16:43



**Figura 45.** Termograma de capacidad calorífica de 4-nitrobenzamida obtenida por DSC TA Instruments 2010.

En este trabajo no fue posible determinar de manera experimental la capacidad calorífica de los isómeros de la metilbenzamida, pero se utilizó un método de contribución de grupos para obtener dichos valores a una temperatura  $T = 298.15$  K. En estos métodos, las propiedades termoquímicas se relacionan de manera directa con la estructura molecular del compuesto. Cada sustancia se considera como la unión de diferentes grupos definidos, los cuales tienen un valor numérico de una determinada propiedad. La aportación o contribución de cada grupo proporciona el valor de la propiedad termoquímica en particular. En este trabajo se utilizó la metodología propuesta por Chickos y colaboradores [100]. Los valores de los grupos tomados para realizar el cálculo de la capacidad calorífica se muestran en la tabla 15.

**Tabla 15.** Valores de los grupos utilizados para la determinación de la capacidad calorífica de metilbenzamidias a  $T = 298.15$  K.

Grupo	$\frac{C_p(s)}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	Numero de interacciones	Valor total	$\frac{C_p(s)}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$\frac{C_p(s)}{J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}}$
C <sub>B</sub> (H)	17.5	4	70		
C(H) <sub>3</sub> – (C)	36.6	1	36.6	161.1	1.191
CO(NH <sub>2</sub> ) – (C)	54.4	1	54.4 <sup>a</sup>		

<sup>a</sup>Valor tentativamente asignado

La tabla 16 muestra los valores de capacidad calorífica de todos los compuestos y materiales utilizados en calorimetría de combustión. También se observa que de todos los compuestos de estudio, los derivados de la benzamida (nitrobenzamidias) tienen una mayor capacidad calorífica, lo que indica que son los compuestos que necesitan mayor energía para incrementar su temperatura.

**Tabla 16.** Capacidad calorífica de los compuestos de estudio y materiales utilizados en experimentos de combustión.

Compuesto	$\frac{C_p}{cal \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{C_p}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
2NBA	0.318 ± 0.003	1.334 ± 0.013 <sup>a</sup>	221.631 ± 2.160
3NBA	0.342 ± 0.002	1.425 ± 0.009 <sup>a</sup>	236.750 ± 1.495
4NBA	0.306 ± 0.001	1.280 ± 0.002 <sup>a</sup>	212.659 ± 0.332
2NBAL	0.298 ± 0.002	1.246 ± 0.008 <sup>b</sup>	188.296 ± 1.209
3NBAL	0.300 ± 0.001	1.254 ± 0.003 <sup>b</sup>	189.454 ± 0.453
4NBAL	0.277 ± 0.001	1.159 ± 0.003 <sup>b</sup>	175.198 ± 0.453
2MBA	0.285 <sup>c</sup>	1.191 <sup>c</sup>	160.84 <sup>c</sup>
3MBA	0.285 <sup>c</sup>	1.191 <sup>c</sup>	160.84 <sup>c</sup>
4MBA	0.285 <sup>c</sup>	1.191 <sup>c</sup>	160.84 <sup>c</sup>
Ácido benzoico	0.289 <sup>d</sup>	1.209 <sup>d</sup>	147.643 <sup>d</sup>
Algodón	0.399 <sup>e</sup>	1.67 <sup>e</sup>	47.595 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Valores obtenidos con un DSC de TA Instruments 2010. <sup>b</sup>Valores obtenidos con un calorímetro DSC7 de Perkin – Elmer. <sup>c</sup>Valores obtenidos por contribución de grupos [100]. <sup>d</sup>Valores tomados de la referencia [81]. <sup>e</sup>Valores tomados de la referencia [82].



## 4.2 Calorimetría de Combustión

Los experimentos de combustión se realizaron con un calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática, el cual se describió anteriormente. La reducción a los estados estándar de los experimentos de combustión se llevó a cabo tomando en cuenta propiedades físicas y factores energéticos de los compuestos de estudio. Algunas propiedades físicas y factores energéticos se muestran en la tabla 17.

**Tabla 17.** Propiedades físicas y factores energéticos utilizados en los experimentos de combustión a una  $T = 298.15$  K.

Compuesto	$M^a$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\rho^b$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$-(\partial U/\partial p)_T^c$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$	$C_p$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
2NBA	166.14	1.43	0.2	$1.33 \pm 0.01^d$
3NBA	166.14	1.38	0.2	$1.43 \pm 0.01^d$
4NBA	166.14	1.54	0.2	$1.28 \pm 0.01^d$
2NBAL	151.12	1.470	0.2	$1.246 \pm 0.02^e$
3NBAL	151.12	1.279	0.2	$1.254 \pm 0.02^e$
4NBAL	151.12	1.546	0.2	$1.159 \pm 0.02^e$
2MBA	135.16	1.094	0.2	$1.191^f$
3MBA	135.16	1.094	0.2	$1.191^f$
4MBA	135.16	1.225	0.2	$1.191^f$
Ácido benzoico	122.12	$1.32^g$	$0.115^g$	$1.209^g$
Algodón	28.50	$1.50^h$	$0.289^h$	$1.670^h$

<sup>a</sup>Masas molares basados en las recomendaciones de la IUPAC [101]. <sup>b</sup>Valores tomados de las referencias [91-93] para 2NBA, 3NBA, 4NBA, [102-104] para 2NBAL, 3NBAL, 4NBAL y [103] para 2MBA y 3MBA. <sup>c</sup>Valor recomendado para compuestos orgánicos[105]. <sup>d</sup>Valores obtenidos con un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments 2010. <sup>e</sup>Valores experimentales obtenidos con un calorímetro Perkin-Elmer DSC7. <sup>f</sup>Valores tomados de la referencia [100]. <sup>g</sup>Valores tomados de la referencia [81]. <sup>h</sup>Valores tomados de la referencia [82].

El equipo se calibró a partir de seis experimentos de combustión. El material de referencia utilizado fue ácido benzoico NIST 39j, el cual tiene una energía de combustión específica bajo condiciones certificadas de  $\Delta_c U = -(26434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . La calibración se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento sugerido por Coops *et al* [72]. La energía determinada del equivalente calorimétrico fue de  $\varepsilon(\text{calor}) = (10.1554 \pm 0.0016) \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$ , donde la incertidumbre corresponde a la desviación estándar de la media, la cual se conoce como incertidumbre estándar [106]. En la tabla 18, se muestran los resultados experimentales de cada uno de los experimentos de combustión y el equivalente calorimétrico  $\varepsilon(\text{calor})$  obtenido.

**Tabla 18.**<sup>a</sup> Resultados de los experimentos de calibración con ácido benzoico NIST 39j a  $T = 298.15$  K y  $p^{\circ} = 0.1$  MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6
$m(\text{Ab})/\text{g}$	1.01728	0.99387	1.00969	1.00886	1.00649	1.00370
$m(\text{algodón})/\text{g}$	0.00194	0.00207	0.00232	0.00217	0.00204	0.00203
$m(\text{platino})/\text{g}$	11.51741	11.51633	11.51634	11.51551	11.51554	11.51566
$\Delta T_c/\text{K}$	2.6481	2.5856	2.6294	2.6251	2.6193	2.6110
$\varepsilon(\text{cont}) \cdot (\Delta T_c)/\text{kJ}$	0.0453	0.0440	0.0449	0.0448	0.0447	0.0446
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{kJ}$	26.9235	26.3068	26.7293	26.7048	26.6399	26.5660
$(-m\Delta_c u) \cdot (\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0329	0.0351	0.0393	0.0368	0.0346	0.0344
$(-m\Delta_c u) \cdot (\text{Ab})/\text{kJ}$	26.8906	26.2717	26.6900	26.6680	26.6054	26.5316
$\varepsilon(\text{calor}) \cdot (\Delta T_c)/\text{kJ}$	26.8824	26.2670	26.6886	26.6642	26.5994	26.5256
$\varepsilon(\text{calor})/\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$	10.1516	10.1590	10.1501	10.1574	10.1552	10.1592
$\langle \varepsilon(\text{calor}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 10.1554 \pm 0.0016$						

<sup>a</sup> $m(\text{Ab})$ , masa de ácido benzoico;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{platino})$ , masa del platino que incluye al crisol e hilo para la ignición;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon(\text{cont})$ , equivalente energético del contenido de la bomba;  $\Delta U_{\text{IBP}}$ , energía del proceso isotérmico de la bomba, calculado como:  $\Delta U_{\text{IBP}} = m\Delta_c u(\text{ácido benzoico}) + m\Delta_c u(\text{algodón})$ ;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición,  $\Delta_c u$ , energía de combustión específica estándar;  $\varepsilon(\text{calor})$ , energía equivalente del calorímetro calculada como:  $\varepsilon(\text{calor}) \cdot (-\Delta T_c) = \Delta U_{\text{IBP}} - \varepsilon(\text{cont}) \cdot (-\Delta T_c) - \Delta U_{\text{ign}}$ . La incertidumbre del valor promedio de  $\varepsilon(\text{calor})$  corresponde a la desviación estándar de la media, lo que implica una incertidumbre estándar.

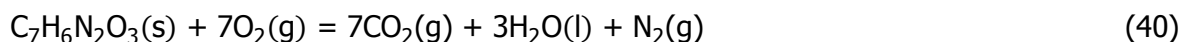
En las tablas 19-27 se muestran los resultados de los experimentos de combustión de las nitrobenzamidias, metilbenzamidias y nitrobenzaldehídos de estudio. Para todos los compuestos se realizaron siete experimentos de combustión. La energía de combustión de los compuestos se determinó aplicando la ecuación 39:

$$\Delta_c U^\circ = \frac{\Delta U_{\text{IBP}} - m\Delta_c U^\circ(\text{alg}) - \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) - \Delta U_\Sigma}{m(\text{compuesto})}, \quad (39)$$

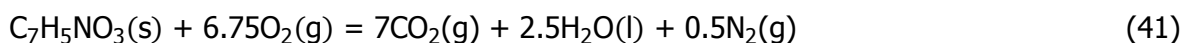
donde  $\Delta U_{\text{IBP}}$  es la energía del proceso isotérmico de la bomba,  $m\Delta_c U^\circ(\text{alg})$  es la energía de combustión estándar del algodón,  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$  es la energía de descomposición de ácido nítrico y  $\Delta U_\Sigma$  es la energía debida a la corrección a los estados estándar.

La incertidumbre en los valores promedios obtenidos, corresponde a la incertidumbre estándar. En las tablas se observa la energía de combustión específica promedio, las cuales son determinadas a partir de las reacciones de combustión idealizadas para cada compuesto. Las reacciones de combustión idealizada para los isómeros de la nitrobenzamida, nitrobenzaldehído y metilbenzamida se muestran en las ecuaciones 40–42, respectivamente.

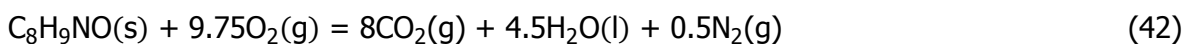
Reacción de combustión idealizada para 2NBA, 3NBA y 4NBA:



Reacción de combustión idealizada para 2NBAL, 3NBAL y 4NBAL:



Reacción de combustión idealizada para 2MBA, 3MBA y 4MBA:



**Tabla 19.**<sup>a</sup> Resultados experimentales obtenidos del proceso de combustión de 2-nitrobenzamida (2NBA) a  $T = 298.15$  K y  $p^{\circ} = 0.1$  MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
$m(2NBA)/g$	1.04324	1.01261	1.00912	1.01897	1.02227	1.01852	1.01910
$m(\text{algodón})/g$	0.00188	0.00207	0.00242	0.00201	0.00167	0.00169	0.00184
$m(\text{platino})/g$	11.51767	11.51769	11.51919	11.51554	11.51533	11.51523	11.51528
$T_i /K$	295.3707	295.4059	295.4059	295.4101	295.4054	295.4085	295.4086
$T_f /K$	297.4824	297.4694	297.4606	297.4910	297.4869	297.4835	297.4868
$\Delta T_c = (T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}})/K$	2.0784	2.0186	2.0100	2.0320	2.0369	2.0274	2.0307
$\epsilon_i (\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0174	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173
$\epsilon_f (\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0176	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175
$-\Delta U_{\text{BP}}/kJ$	21.1400	20.5318	20.4443	20.6683	20.7180	20.6215	20.6550
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0061	0.0059	0.0059	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060
$\Delta U_{\text{ign}}/kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/kJ$	0.0182	0.0176	0.0175	0.0177	0.0178	0.0177	0.0177
$(-m\Delta_c u^{\circ}) \cdot (\text{algodón})/kJ$	0.0319	0.0351	0.0410	0.0341	0.0283	0.0286	0.0312
$(-\Delta_c u^{\circ}) \cdot (2NBA)/kJ \cdot g^{-1}$	20.2099	20.2182	20.1957	20.2268	20.2157	20.1952	20.2140
$\langle -\Delta_c u^{\circ} \rangle /kJ \cdot g^{-1} = 20.2108 \pm 0.0044$							

<sup>a</sup> $m(2NBA)$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{platino})$ , masa del platino que incluye al crisol e hilo para la ignición;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\epsilon_{\text{cont}}^i$ , equivalente energético del contenido inicial de la bomba;  $\epsilon_{\text{cont}}^f$ , equivalente energético del contenido final de la bomba;  $\Delta U_{\text{BP}}$ , energía del proceso isotérmico de la bomba calculado como:  $\Delta U_{\text{BP}} = \epsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \epsilon_{\text{cont}}^i(T_i - T_h) + \epsilon_{\text{cont}}^f(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}$ ;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición de ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta U_{\Sigma}$ , corrección a los estados estándar;  $\Delta_c u^{\circ}(\text{cpd})$ , energía de combustión específica estándar calculada como:  $\Delta_c u^{\circ}(2NBA) = [\Delta U_{\text{BP}} - (m\Delta_c u_{\text{algodón}}^{\circ}) + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) + \Delta U_{\Sigma}]/m(2NBA)$ . La incertidumbre del valor promedio de energía de combustión específica corresponde a la desviación estándar de la media, lo que implica una incertidumbre estándar.

**Tabla 20.<sup>a</sup>** Resultados experimentales obtenidos del proceso de combustión de 3-nitrobenzamida (3NBA) a  $T = 298.15$  K y  $p^{\circ} = 0.1$  MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
$m(3NBA)/g$	1.01227	1.00423	1.00606	1.00186	0.99573	1.00468	1.00043
$m(\text{algodón})/g$	0.00199	0.00229	0.00197	0.00185	0.00225	0.00206	0.00219
$m(\text{platino})/g$	11.51556	11.51550	11.51520	11.51552	11.51575	11.51606	11.51617
$T_i /K$	295.4680	296.0542	295.9540	295.9533	295.9501	295.9547	295.9513
$T_f /K$	297.5453	298.1074	298.0105	298.0004	297.9831	298.0078	297.9931
$\Delta T_c = (T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}})/K$	2.0321	2.0165	2.0204	2.0109	1.9990	2.0171	2.0092
$\epsilon_i (\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174
$\epsilon_f (\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175
$-\Delta U_{\text{IBP}}/kJ$	20.6695	20.5105	20.5502	20.4535	20.3324	20.5166	20.4361
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0073	0.0073	0.0073	0.0073	0.0073	0.0073	0.0073
$\Delta U_{\text{ign}}/kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\xi}/kJ$	0.0176	0.0174	0.0174	0.0174	0.0172	0.0174	0.0173
$(-m\Delta_c u^{\circ}) \cdot (\text{algodón})/kJ$	0.0337	0.0388	0.0334	0.0313	0.0381	0.0349	0.0371
$(-\Delta_c u^{\circ}) \cdot (3NBA)/kJ \cdot g^{-1}$	20.3611	20.3609	20.3687	20.3596	20.3567	20.3617	20.3656
$\langle -\Delta_c u^{\circ} \rangle /kJ \cdot g^{-1} = 20.3620 \pm 0.0015$							

<sup>a</sup> $m(3NBA)$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{platino})$ , masa del platino que incluye al crisol e hilo para la ignición;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\epsilon_{\text{cont}}^i$ , equivalente energético del contenido inicial de la bomba;  $\epsilon_{\text{cont}}^f$ , equivalente energético del contenido final de la bomba;  $\Delta U_{\text{IBP}}$ , energía del proceso isotérmico de la bomba calculado como:  $\Delta U_{\text{IBP}} = \epsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \epsilon_{\text{cont}}^i(T_i - T_h) + \epsilon_{\text{cont}}^f(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}$ ;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición de ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta U_{\xi}$ , corrección a los estados estándar;  $\Delta_c u^{\circ}(\text{cpd})$ , energía de combustión específica estándar calculada como:  $\Delta_c u^{\circ}(3NBA) = [\Delta U_{\text{IBP}} - (m\Delta_c u_{\text{algodón}}^{\circ}) + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) + \Delta U_{\xi}]/m(3NBA)$ . La incertidumbre del valor promedio de energía de combustión específica corresponde a la desviación estándar de la media, lo que implica una incertidumbre estándar.

**Tabla 21.**<sup>a</sup> Resultados experimentales obtenidos del proceso de combustión de 4-nitrobenzamida (4NBA) a  $T = 298.15$  K y  $p^{\circ} = 0.1$  MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
$m(4NBA)/g$	0.89822	1.00714	1.00262	1.00033	1.05438	1.00930	1.00623
$m(\text{algodón})/g$	0.00184	0.00202	0.00188	0.00208	0.00217	0.00249	0.00139
$m(\text{platino})/g$	11.51756	11.51583	11.51568	11.51605	11.51610	11.51604	11.51505
$T_i /K$	295.4197	296.0521	295.9492	295.9525	295.9500	295.9436	295.9410
$T_f /K$	297.2781	298.1120	297.9977	297.9989	298.1042	298.0059	297.9921
$\Delta T_c = (T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}})/K$	1.8062	2.0270	2.0177	2.0117	2.1224	2.0355	2.0268
$\epsilon_i(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0171	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173
$\epsilon_f(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0173	0.0175	0.0175	0.0175	0.0176	0.0175	0.0175
$-\Delta U_{\text{BP}}/kJ$	18.3710	20.6170	20.5223	20.4614	21.5874	20.7032	20.6146
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0063	0.0071	0.0071	0.0071	0.0074	0.0071	0.0071
$\Delta U_{\text{ign}}/kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/kJ$	0.0154	0.0175	0.0174	0.0173	0.0184	0.0175	0.0174
$(-m\Delta_c u^{\circ}) \cdot (\text{algodón})/kJ$	0.0312	0.0342	0.0319	0.0352	0.0368	0.0422	0.0236
$(-\Delta_c u^{\circ}) \cdot (4NBA)/kJ \cdot g^{-1}$	20.3938	20.4125	20.4124	20.3951	20.4147	20.4462	20.4392
	$\langle -\Delta_c u^{\circ} \rangle /kJ \cdot g^{-1} = 20.4163 \pm 0.0076$						

<sup>a</sup> $m(4NBA)$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{platino})$ , masa del platino que incluye al crisol e hilo para la ignición;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\epsilon_{\text{cont}}^i$ , equivalente energético del contenido inicial de la bomba;  $\epsilon_{\text{cont}}^f$ , equivalente energético del contenido final de la bomba;  $\Delta U_{\text{BP}}$ , energía del proceso isotérmico de la bomba calculado como:  $\Delta U_{\text{BP}} = \epsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \epsilon_{\text{cont}}^i(T_i - T_h) + \epsilon_{\text{cont}}^f(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}$ ;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición de ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta U_{\Sigma}$ , corrección a los estados estándar;  $\Delta_c u^{\circ}(\text{cpd})$ , energía de combustión específica estándar calculada como:  $\Delta_c u^{\circ}(4NBA) = [\Delta U_{\text{BP}} - (m\Delta_c u_{\text{algodón}}^{\circ}) + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) + \Delta U_{\Sigma}]/m(4NBA)$ . La incertidumbre del valor promedio de energía de combustión específica corresponde a la desviación estándar de la media, lo que implica una incertidumbre estándar.

**Tabla 22.**<sup>a</sup> Resultados experimentales obtenidos del proceso de combustión de 2-nitrobenzaldehído (2NBAL) a  $T = 298.15$  K y  $p^o = 0.1$  MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
$m(2NBAL)/g$	1.03982	1.02392	1.01927	1.01349	1.01268	1.01325	1.01422
$m(\text{algodón})/g$	0.00175	0.00180	0.00216	0.00201	0.00209	0.00199	0.00200
$m(\text{platino})/g$	11.51659	11.51633	11.52369	11.51899	11.51755	11.52515	11.52203
$T_i/K$	295.4673	295.4665	295.4629	295.4707	295.4582	295.4684	295.4713
$T_f/K$	297.7834	297.7453	297.7283	297.7282	297.7063	297.7241	297.7331
$\Delta T_c = (T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}})/K$	2.2788	2.2442	2.2345	2.2210	2.2201	2.2210	2.2229
$\epsilon_i(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0173	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172
$\epsilon_f(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175
$-\Delta U_{\text{BP}}/kJ$	23.1786	22.8262	22.7274	22.5903	22.5808	22.5902	22.6097
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0054	0.0050	0.0050	0.0046	0.0049	0.0049	0.0048
$\Delta U_{\text{ign}}/kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_z/kJ$	0.0194	0.0191	0.0190	0.0189	0.0189	0.0189	0.0189
$(-m\Delta_c u^o)(\text{algodón})/kJ$	0.0297	0.0305	0.0366	0.0341	0.0354	0.0337	0.0339
$(-\Delta_c u^o)(2NBAL)/kJ \cdot g^{-1}$	22.2386	22.2396	22.2383	22.2328	22.2396	22.2380	22.2359
$\langle -\Delta_c u^o \rangle / kJ \cdot g^{-1} = 22.2375 \pm 0.0009$							

<sup>a</sup> $m(2NBAL)$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{platino})$ , masa del platino que incluye al crisol e hilo para la ignición;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\epsilon_{\text{cont}}^i$ , equivalente energético del contenido inicial de la bomba;  $\epsilon_{\text{cont}}^f$ , equivalente energético del contenido final de la bomba;  $\Delta U_{\text{BP}}$ , energía del proceso isotérmico de la bomba calculado como:  $\Delta U_{\text{BP}} = \epsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \epsilon_{\text{cont}}^i(T_i - T_h) + \epsilon_{\text{cont}}^f(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}$ ;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición de ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta U_z$ , corrección a los estados estándar;  $\Delta_c u^o(\text{cpd})$ , energía de combustión específica estándar calculada como:  $\Delta_c u^o(2NBAL) = [\Delta U_{\text{BP}} - (m\Delta_c u_{\text{algodón}}^o) + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) + \Delta U_z]/m(2NBAL)$ . La incertidumbre del valor promedio de energía de combustión específica corresponde a la desviación estándar de la media, lo que implica una incertidumbre estándar.

**Tabla 23.**<sup>a</sup> Resultados experimentales obtenidos del proceso de combustión de 3-nitrobenzaldehído (3NBAL) a  $T = 298.15$  K y  $p^o = 0.1$  MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
$m(3NBAL)/g$	1.01018	1.01355	1.01149	1.01439	1.01282	1.01085	1.01014
$m(\text{algodón})/g$	0.00174	0.00192	0.00189	0.00222	0.00195	0.00196	0.00186
$m(\text{platino})/g$	11.51634	11.51034	11.51565	11.51236	11.51756	11.51772	11.51133
$T_i/K$	295.4781	295.4760	295.4795	295.4724	295.4760	295.4791	295.4787
$T_f/K$	297.7191	297.7218	297.7217	297.7205	297.7191	297.7196	297.7182
$\Delta T_c = (T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}})/K$	2.1984	2.2056	2.2019	2.2068	2.2048	2.2004	2.1982
$\epsilon_i(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172	0.0172
$\epsilon_f(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175	0.0175
$-\Delta U_{\text{IBP}}/kJ$	22.3606	22.4338	22.3961	22.4460	22.4255	22.3809	22.3585
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0056	0.0057	0.0053	0.0050	0.0050	0.0051	0.0050
$\Delta U_{\text{ign}}/kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_z/kJ$	0.0188	0.0188	0.0188	0.0189	0.0188	0.0188	0.0188
$(-m\Delta_c u^o) \cdot (\text{algodón})/kJ$	0.0295	0.0326	0.0320	0.0376	0.0331	0.0332	0.0315
$(-\Delta_c u^o) \cdot (3NBAL)/kJ \cdot g^{-1}$	22.0819	22.0775	22.0862	22.0670	22.0855	22.0842	22.0793
$\langle -\Delta_c u^o \rangle /kJ \cdot g^{-1} = 22.0802 \pm 0.0025$							

<sup>a</sup> $m(3NBAL)$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{platino})$ , masa del platino que incluye al crisol e hilo para la ignición;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\epsilon_{\text{cont}}$ , equivalente energético del contenido inicial de la bomba;  $\epsilon_{\text{cont}}^f$ , equivalente energético del contenido final de la bomba;  $\Delta U_{\text{IBP}}$ , energía del proceso isotérmico de la bomba calculado como:  $\Delta U_{\text{IBP}} = \epsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \epsilon_{\text{cont}}^i(T_i - T_h) + \epsilon_{\text{cont}}^f(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}$ ;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición de ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta U_z$ , corrección a los estados estándar;  $\Delta_c u^o(\text{cpd})$ , energía de combustión específica estándar calculada como:  $\Delta_c u^o(3NBAL) = [\Delta U_{\text{IBP}} - (m\Delta_c u_{\text{algodón}}^o) + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) + \Delta U_z]/m(3NBAL)$ . La incertidumbre del valor promedio de energía de combustión específica corresponde a la desviación estándar de la media, lo que implica una incertidumbre estándar.



**Tabla 24.**<sup>a</sup> Resultados experimentales obtenidos del proceso de combustión de 4-nitrobenzaldehído (4NBAL) a  $T = 298.15$  K y  $p^o = 0.1$  MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
$m(4NBAL)/g$	0.97446	0.98047	0.99264	0.97443	0.98244	0.97993	0.97671
$m(\text{algodón})/g$	0.00198	0.00214	0.00199	0.00199	0.00186	0.00208	0.00195
$m(\text{platino})/g$	11.52320	11.51310	11.51121	11.51241	11.50694	11.50873	11.51107
$T_i/K$	295.4763	295.4816	295.4781	295.4798	295.4770	295.4753	295.4786
$T_f/K$	297.6452	297.6610	297.6827	297.6450	297.6603	297.6512	297.6482
$\Delta T_c = (T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}})/K$	2.1237	2.1373	2.1635	2.1240	2.1412	2.1367	2.1290
$\epsilon_i(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171	0.0171
$\epsilon_f(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0174	0.0174	0.0175	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174
$-\Delta U_{\text{BP}}/kJ$	21.6005	21.7388	22.0052	21.6035	21.7785	21.7326	21.6543
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0046	0.0043	0.0044	0.0043	0.0050	0.0046	0.0046
$\Delta U_{\text{ign}}/kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_z/kJ$	0.0181	0.0182	0.0184	0.0181	0.0182	0.0182	0.0181
$(-m\Delta_c u^o) \cdot (\text{algodón})/kJ$	0.0336	0.0363	0.0337	0.0337	0.0315	0.0353	0.0331
$(-\Delta_c u^o) \cdot (4NBAL)/kJ \cdot g^{-1}$	22.1089	22.1118	22.1114	22.1128	22.1121	22.1184	22.1135
$\langle -\Delta_c u^o \rangle / kJ \cdot g^{-1} = 22.1127 \pm 0.0011$							

<sup>a</sup> $m(4NBAL)$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{platino})$ , masa del platino que incluye al crisol e hilo para la ignición;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\epsilon_{\text{cont}}^i$ , equivalente energético del contenido inicial de la bomba;  $\epsilon_{\text{cont}}^f$ , equivalente energético del contenido final de la bomba;  $\Delta U_{\text{BP}}$ , energía del proceso isotérmico de la bomba calculado como:  $\Delta U_{\text{BP}} = \epsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \epsilon_{\text{cont}}^i(T_i - T_h) + \epsilon_{\text{cont}}^f(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}$ ;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición de ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta U_z$ , corrección a los estados estándar;  $\Delta_c u^o(\text{cpd})$ , energía de combustión específica estándar calculada como:  $\Delta_c u^o(4NBAL) = [\Delta U_{\text{BP}} - (m\Delta_c u_{\text{algodón}}^o) + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) + \Delta U_z]/m(4NBAL)$ . La incertidumbre del valor promedio de energía de combustión específica corresponde a la desviación estándar de la media, lo que implica una incertidumbre estándar.

**Tabla 25.**<sup>a</sup> Resultados experimentales obtenidos del proceso de combustión de 2-metilbenzamida (2MBA) a  $T = 298.15$  K y  $p^{\circ} = 0.1$  MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
$m(2MBA)/g$	0.90472	0.90342	0.90531	0.90132	0.90523	0.90694	0.90707
$m(\text{algodón})/g$	0.00203	0.00209	0.00193	0.00197	0.00183	0.00199	0.00179
$m(\text{platino})/g$	11.51352	11.51325	11.51319	11.51274	11.51237	11.51205	11.51927
$T_i /K$	295.0902	295.0901	295.0904	295.0867	295.0725	295.0670	295.0768
$T_f /K$	297.9004	297.8935	297.9011	297.8848	297.8743	297.8676	297.8875
$\Delta T_c = (T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}})/K$	2.7690	2.7657	2.7705	2.7604	2.7710	2.7771	2.7779
$\epsilon_i(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170
$\epsilon_f(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182
$-\Delta U_{\text{IBP}}/kJ$	28.1643	28.1306	28.1796	28.0767	28.1843	28.2461	28.2545
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0057	0.0057
$\Delta U_{\text{ign}}/kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/kJ$	0.0166	0.0166	0.0166	0.0165	0.0166	0.0167	0.0167
$(-m\Delta_c u^{\circ}) \cdot (\text{algodón})/kJ$	0.0344	0.0354	0.0327	0.0334	0.0310	0.0337	0.0303
$(-\Delta_c u^{\circ}) \cdot (2MBA)/kJ \cdot g^{-1}$	31.0678	31.0741	31.0664	31.0891	31.0762	31.0825	31.0911
	$\langle -\Delta_c u^{\circ} \rangle /kJ \cdot g^{-1} = 31.0782 \pm 0.0037$						

<sup>a</sup> $m(2MBA)$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{platino})$ , masa del platino que incluye al crisol e hilo para la ignición;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\epsilon_{\text{cont}}^i$ , equivalente energético del contenido inicial de la bomba;  $\epsilon_{\text{cont}}^f$ , equivalente energético del contenido final de la bomba;  $\Delta U_{\text{IBP}}$ , energía del proceso isotérmico de la bomba calculado como:  $\Delta U_{\text{IBP}} = \epsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \epsilon_{\text{cont}}^i(T_i - T_h) + \epsilon_{\text{cont}}^f(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}$ ;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición de ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta U_{\Sigma}$ , corrección a los estados estándar;  $\Delta_c u^{\circ}(\text{cpd})$ , energía de combustión específica estándar calculada como:  $\Delta_c u^{\circ}(2MBA) = [\Delta U_{\text{IBP}} - (m\Delta_c u_{\text{algodón}}^{\circ}) + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) + \Delta U_{\Sigma}]/m(2MBA)$ . La incertidumbre del valor promedio de energía de combustión específica corresponde a la desviación estándar de la media, lo que implica una incertidumbre estándar.

**Tabla 26.**<sup>a</sup> Resultados experimentales obtenidos del proceso de combustión de 3-metilbenzamida (3MBA) a  $T = 298.15$  K y  $p^0 = 0.1$  MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
$m(3MBA)/g$	0.90076	0.90161	0.90023	0.89998	0.91083	0.89786	0.90714
$m(\text{algodón})/g$	0.00211	0.00188	0.00209	0.00199	0.00205	0.00210	0.00243
$m(\text{platino})/g$	11.51308	11.51450	11.51245	11.51246	11.51515	11.51620	11.51946
$T_i /K$	295.0842	295.0704	295.0873	295.0780	295.0754	295.0845	295.0926
$T_f /K$	297.8727	297.8554	297.8783	297.8625	297.8930	297.8689	297.9132
$\Delta T_c = (T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}})/K$	2.7546	2.7630	2.7545	2.7554	2.7874	2.7447	2.7800
$\varepsilon_i (\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170
$\varepsilon_f (\text{cont})/\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}$	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182
$-\Delta U_{\text{BP}}/\text{kJ}$	28.0176	28.1026	28.0166	28.0255	28.3511	27.9170	28.2762
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/\text{kJ}$	0.0049	0.0049	0.0049	0.0049	0.0050	0.0049	0.0050
$\Delta U_{\text{ign}}/\text{kJ}$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/\text{kJ}$	0.0165	0.0166	0.0165	0.0165	0.0168	0.0165	0.0167
$(-m\Delta_c u^0)(\text{algodón})/\text{kJ}$	0.0358	0.0319	0.0354	0.0337	0.0347	0.0356	0.0412
$(-\Delta_c u^0)(3MBA)/\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	31.0409	31.1101	31.0585	31.0789	31.0646	31.0293	31.1014
	$\langle -\Delta_c u^0 \rangle / \text{kJ}\cdot\text{g}^{-1} = 31.0691 \pm 0.0113$						

<sup>a</sup> $m(3MBA)$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{platino})$ , masa del platino que incluye al crisol e hilo para la ignición;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon_{\text{cont}}^i$ , equivalente energético del contenido inicial de la bomba;  $\varepsilon_{\text{cont}}^f$ , equivalente energético del contenido final de la bomba;  $\Delta U_{\text{BP}}$ , energía del proceso isotérmico de la bomba calculado como:  $\Delta U_{\text{BP}} = \varepsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \varepsilon_{\text{cont}}^i(T_i - T_h) + \varepsilon_{\text{cont}}^f(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}$ ;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición de ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta U_{\Sigma}$ , corrección a los estados estándar;  $\Delta_c u^0(\text{cpd})$ , energía de combustión específica estándar calculada como:  $\Delta_c u^0(3MBA) = [\Delta U_{\text{BP}} - (m\Delta_c u_{\text{algodón}}^0) + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) + \Delta U_{\Sigma}] / m(3MBA)$ . La incertidumbre del valor promedio de energía de combustión específica corresponde a la desviación estándar de la media, lo que implica una incertidumbre estándar.

**Tabla 27.**<sup>a</sup> Resultados experimentales obtenidos del proceso de combustión de 4-metilbenzamida (4MBA) a  $T = 298.15$  K y  $p^o = 0.1$  MPa.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
$m(4MBA)/g$	0.89332	0.89806	0.89844	0.89354	0.90198	0.89761	0.89904
$m(\text{algodón})/g$	0.00213	0.00193	0.00182	0.00185	0.00196	0.00205	0.00208
$m(\text{platino})/g$	11.51262	11.51301	11.51292	11.51269	11.51749	11.51457	11.51701
$T_i /K$	295.0869	295.0870	295.0829	295.0858	295.0826	295.0826	295.0862
$T_f /K$	297.8540	297.8635	297.8612	297.8538	297.8775	297.8635	297.8732
$\Delta T_c = (T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}})/K$	2.7309	2.7426	2.7446	2.7291	2.7556	2.7417	2.7463
$\varepsilon_i(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170	0.0170
$\varepsilon_f(\text{cont})/kJ \cdot K^{-1}$	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182
$-\Delta U_{\text{IBP}}/kJ$	27.7765	27.8955	27.9158	27.7583	28.0279	27.8865	27.9334
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)/kJ$	0.0059	0.0060	0.0060	0.0059	0.0060	0.0060	0.0060
$\Delta U_{\text{ign}}/kJ$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$\Delta U_{\Sigma}/kJ$	0.0164	0.0165	0.0165	0.0164	0.0166	0.0165	0.0165
$(-m\Delta_c u^o) \cdot (\text{algodón})/kJ$	0.0361	0.0327	0.0308	0.0313	0.0332	0.0347	0.0352
$(-\Delta_c u^o) \cdot (4MBA)/kJ \cdot g^{-1}$	31.0282	31.0005	31.0121	31.0056	31.0119	31.0038	31.0061
	$\langle -\Delta_c u^o \rangle /kJ \cdot g^{-1} = 31.0097 \pm 0.0035$						

<sup>a</sup> $m(4MBA)$ , masa del compuesto;  $m(\text{algodón})$ , masa del hilo de algodón;  $m(\text{platino})$ , masa del platino que incluye al crisol e hilo para la ignición;  $T_i$ , temperatura inicial;  $T_f$ , temperatura final;  $\Delta T_c$ , incremento de temperatura corregido;  $\varepsilon_{\text{cont}}^i$ , equivalente energético del contenido inicial de la bomba;  $\varepsilon_{\text{cont}}^f$ , equivalente energético del contenido final de la bomba;  $\Delta U_{\text{IBP}}$ , energía del proceso isotérmico de la bomba calculado como:  $\Delta U_{\text{IBP}} = \varepsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \varepsilon_{\text{cont}}^i(T_i - T_h) + \varepsilon_{\text{cont}}^f(T_h - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}$ ;  $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ , energía de descomposición de ácido nítrico;  $\Delta U_{\text{ign}}$ , energía de ignición;  $\Delta U_{\Sigma}$ , corrección a los estados estándar;  $\Delta_c u^o(4MBA)$ , energía de combustión específica estándar calculada como:  $\Delta_c u^o(4MBA) = [\Delta U_{\text{IBP}} - (m\Delta_c u_{\text{algodón}}^o) + \Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3) + \Delta U_{\Sigma}]/m(4MBA)$ . La incertidumbre del valor promedio de energía de combustión específica corresponde a la desviación estándar de la media, lo que implica una incertidumbre estándar.

#### 4.2.1 Determinación de la entalpía de formación en fase sólida a $T =$

##### 298.15 K

Los resultados de energía de combustión específica obtenidos de los experimentos de combustión, se utilizaron para calcular la energía de combustión molar estándar y a su vez para calcular la entalpía de combustión molar estándar. Para determinar la entalpía de combustión molar estándar se utiliza una relación termodinámica, ecuación 43.

$$\Delta_c H_m^0 = \Delta_c U_m^0 + \Delta n RT, \quad (43)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura de referencia, generalmente 298.15 K y  $\Delta n$  es la variación de los coeficientes estequiométricos de las especies gaseosas de la reacción de combustión idealizada y se determina a partir de la ecuación 44.

$$\Delta n = \sum_{i=1}^n \nu_i(\text{Productos}) - \sum_{j=1}^n \nu_j(\text{Reactivos}), \quad (44)$$

donde  $\nu_i$  y  $\nu_j$  son los coeficientes estequiométricos de las especies gaseosas de productos y reactivos, respectivamente.

Con los valores de entalpía de combustión molar estándar se calcula la entalpía de formación molar estándar, aplicando la Ley de Hess que se muestra en la ecuación 45. Esto se puede realizar tomando en cuenta que la entalpía es una propiedad de estado.

$$\Delta_c H_m^0 = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_f H_m^0(\text{productos}) - \sum_{j=1}^n \nu_j \Delta_f H_m^0(\text{reactivos}), \quad (45)$$

donde  $\nu_i$  y  $\nu_j$  son los coeficientes estequiométricos de productos y de reactivos de la reacción de combustión idealizada, respectivamente.

Las entalpías de formación molar estándar en fase sólida para las tres familias de compuestos, se calcularon a partir de las ecuaciones 46, 47 y 48, derivadas al aplicar la ley de Hess a las reacciones de combustión idealizadas.

Para los isómeros 2NBA, 3NBA y 4NBA la entalpía de formación molar estándar en fase sólida se calcula como:

$$\Delta_f H_m^{\circ}[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3(\text{s})] = 7\Delta_f H_m^{\circ}[\text{CO}_2(\text{g})] + 3\Delta_f H_m^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - \Delta_c H_m^{\circ}[\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3(\text{s})] \quad (46)$$

Para los isómeros de 2NBAL, 3NBAL y 4NBAL la entalpía de formación molar estándar en fase sólida se calcula como:

$$\Delta_f H_m^{\circ}[\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3(\text{s})] = 7\Delta_f H_m^{\circ}[\text{CO}_2(\text{g})] + 2.5\Delta_f H_m^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - \Delta_c H_m^{\circ}[\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3(\text{s})] \quad (47)$$

Para los isómeros 2MBA, 3MBA y 4MBA la entalpía de formación molar estándar en fase sólida se calcula como:

$$\Delta_f H_m^{\circ}[\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}(\text{s})] = 8\Delta_f H_m^{\circ}[\text{CO}_2(\text{g})] + 4.5\Delta_f H_m^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - \Delta_c H_m^{\circ}[\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}(\text{s})] \quad (48)$$

Cabe mencionar que las entalpías de formación molar estándar del  $\text{CO}_2$  (g) y  $\text{H}_2\text{O}$  (l) a una temperatura  $T = 298.15$  K, se encuentran reportadas [107, 108]:

$$\Delta_f H_m^{\circ}[\text{CO}_2(\text{g})] = -(393.51 \pm 0.13)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -(285.83 \pm 0.042)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Los resultados de energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar de los compuestos de estudio se muestran en las tablas 28, 29 y 30. Las incertidumbres de la entalpía de formación molar estándar en fase sólida corresponden a la incertidumbre total también llamada incertidumbre combinada expandida, como lo recomienda Olofsson [109].

En este trabajo se tienen tres grupos de compuestos, donde cada uno de ellos tiene isómeros estructurales. Al tratarse de isómeros, es posible realizar una aproximación a la

estabilidad relativa de los compuestos. No obstante, el criterio de estabilidad que debe utilizarse, es la energía de Gibbs, el cual implica la restricción de temperatura y presión constantes. La energía de Gibbs involucra dos términos, un factor entálpico y un factor entrópico. El factor entálpico relaciona todas las interacciones presentes en una estructura molecular; mientras que el factor entrópico de manera general tiene que ver con la distribución energética y espacial de los átomos en la estructura del compuesto. Cuando un sistema se lleva a presión y temperatura constante, la energía de Gibbs para una reacción de formación se define como en 49.

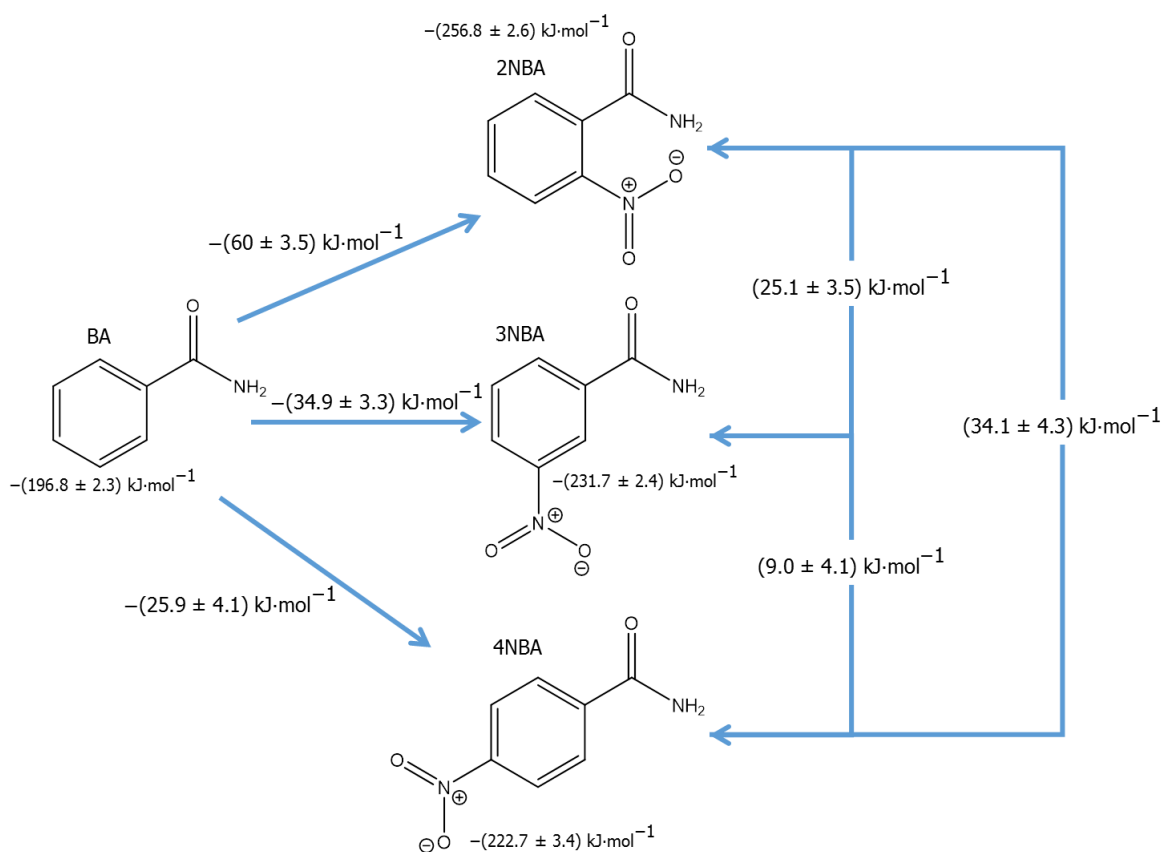
$$\Delta_f G_m^0 = \Delta_f H_m^0 - T \cdot \Delta_f S_m^0 \quad (49)$$

Cuando se estudian isómeros y no se tiene el valor de la entropía, se considera que el valor del factor entrópico es muy parecido para todas las estructuras y como se trata de la fase sólida, su valor es pequeño comparado con el valor entálpico. A partir de esta consideración, la estabilidad relativa depende en gran medida del valor de la entalpía de formación molar estándar, la cual fue determinada experimentalmente de forma indirecta. El compuesto que presente un valor de entalpía de formación molar estándar más negativa o más pequeña será el compuesto más estable termodinámicamente. Cabe mencionar que los resultados de estabilidad relativa en fase sólida deben tomarse con mucha reserva debido a que existe una fuerte influencia de la energía de cohesión del sólido.

En la tabla 28 se puede observar que el compuesto 2NBA tiene una entalpía menor o más negativa que los otros compuestos, lo que indica que es el isómero que tiene una mayor estabilidad relativa. En el isómero 2NBA existe una amida primaria muy cerca del grupo nitro, esto podría provocar una interacción intramolecular por puente de hidrógeno entre un oxígeno del grupo nitro y un hidrógeno de la amida. De los valores de la tabla 28 se observa que el valor de 3NBA aumenta, lo que sugiere que la interacción intramolecular en este isómero disminuye. En 4NBA, el valor de la entalpía aumenta aún más que en sus isómeros y por lo tanto se sugiere que, como el grupo nitro se encuentra en la posición 4 está muy alejado de la amida y por lo tanto la interacción intramolecular de puente de hidrógeno no se produce. De acuerdo con los valores de entalpía de formación molar estándar, se puede mencionar que la estabilidad relativa de las nitrobenzamidas en fase sólida disminuye conforme el grupo nitro se aleja de la amida. Para asegurar que la estabilidad se encuentra gobernada por una interacción intramolecular de puente de hidrógeno, es necesario determinar la estabilidad relativa de los isómeros en fase gaseosa, donde las interacciones intermoleculares se han eliminado. En la figura 46 se muestran las diferencias energéticas de los isómeros estructurales de la nitrobenzamida, tomando en cuenta las entalpías de formación molar estándar.

**Tabla 28.** Energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar de BA, 2NBA, 3NBA y 4NBA.

	$-\Delta_c U_m^\circ(298.15\text{ K})$	$-\Delta_c H_m^\circ(298.15\text{ K})$	$-\Delta_f H_m^\circ(s, 298.15\text{ K})$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
BA	$3556.4 \pm 0.7$	$3558.2 \pm 0.7$	$196.8 \pm 2.3$
2NBA	$3357.7 \pm 1.0$	$3355.2 \pm 1.0$	$256.8 \pm 2.6$
3NBA	$3382.8 \pm 0.7$	$3380.3 \pm 0.7$	$231.7 \pm 2.4$
4NBA	$3391.8 \pm 1.4$	$3389.4 \pm 1.4$	$222.7 \pm 3.4$



**Figura 46.** Diferencias de entalpías de formación molar estándar de nitrobenzamidias en fase sólida.

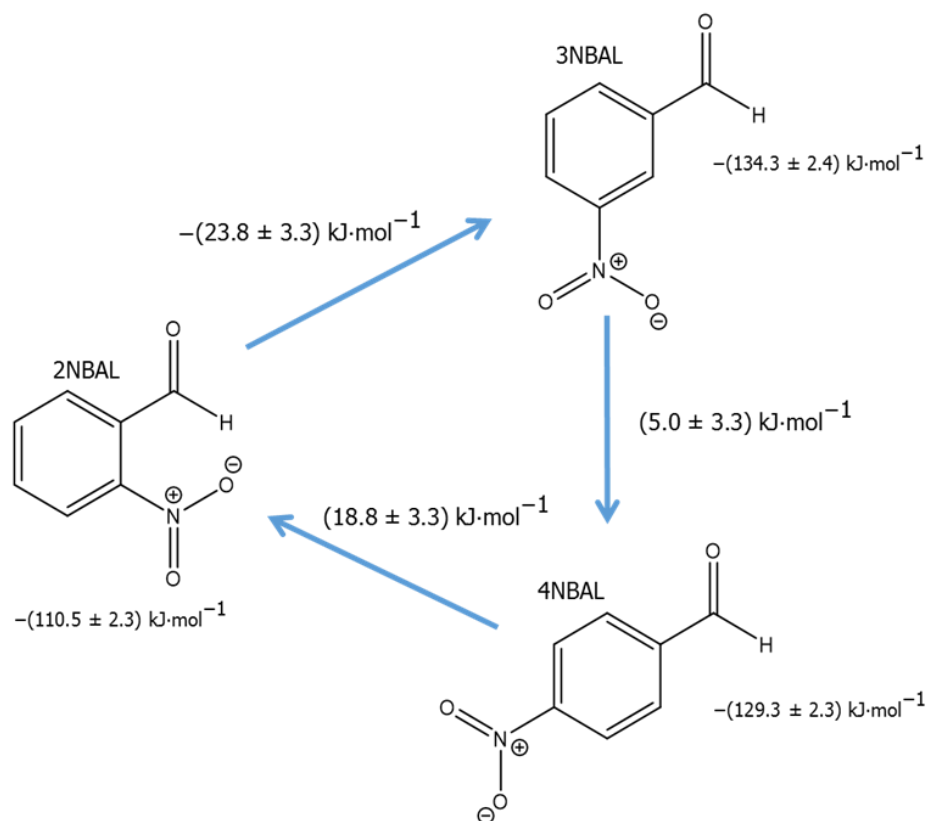
De los nitrobenzaldehídos de estudio, el compuesto que llama la atención es el 2NBAL ya que tiene un grupo nitro en la posición 2. De acuerdo a su estructura molecular, es posible la formación de una interacción intramolecular de puente de hidrógeno entre el oxígeno del grupo nitro y el hidrógeno del aldehído [110-115]. La interacción por puente de hidrógeno intramolecular formaría un anillo de seis miembros, generalmente muy estable, por lo que se esperaría que el 2NBAL fuera el isómero con una mayor estabilidad relativa. De acuerdo a los valores de la tabla 29, el isómero con un valor de entalpía de formación



molar estándar más negativo es el 3NBAL y por lo tanto es el más estable. Le sigue en estabilidad el 4NBAL, el cual, tiene el grupo nitro en la posición 4 por lo que, al estar en oposición con el aldehído no hay formación del puente de hidrógeno intramolecular. Además, se observa que el 2NBAL es el isómero menos estable, contrario a lo que se esperaba, por lo que se puede sugerir la ausencia del puente de hidrógeno intramolecular. De los valores de entalpía de formación molar estándar se observa que la estabilidad relativa de los nitrobenzaldehídos no se encuentra gobernada por la formación del puente de hidrógeno intramolecular en fase sólida. En la figura 47 se muestran las diferencias energéticas de los isómeros estructurales del nitrobenzaldehído, tomando en cuenta las entalpías de formación molar estándar.

**Tabla 29.** Energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar de 2NBAL y 3NBAL y 4NBAL.

	$-\Delta_c U_m^0(298.15 \text{ K})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^0(298.15 \text{ K})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f H_m^0(s, 298.15 \text{ K})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2NBAL	$3360.5 \pm 0.7$	$3358.7 \pm 0.7$	$110.5 \pm 2.3$
3NBAL	$3336.8 \pm 0.8$	$3334.9 \pm 0.8$	$134.3 \pm 2.4$
4NBAL	$3341.7 \pm 0.7$	$3339.8 \pm 0.7$	$129.3 \pm 2.3$

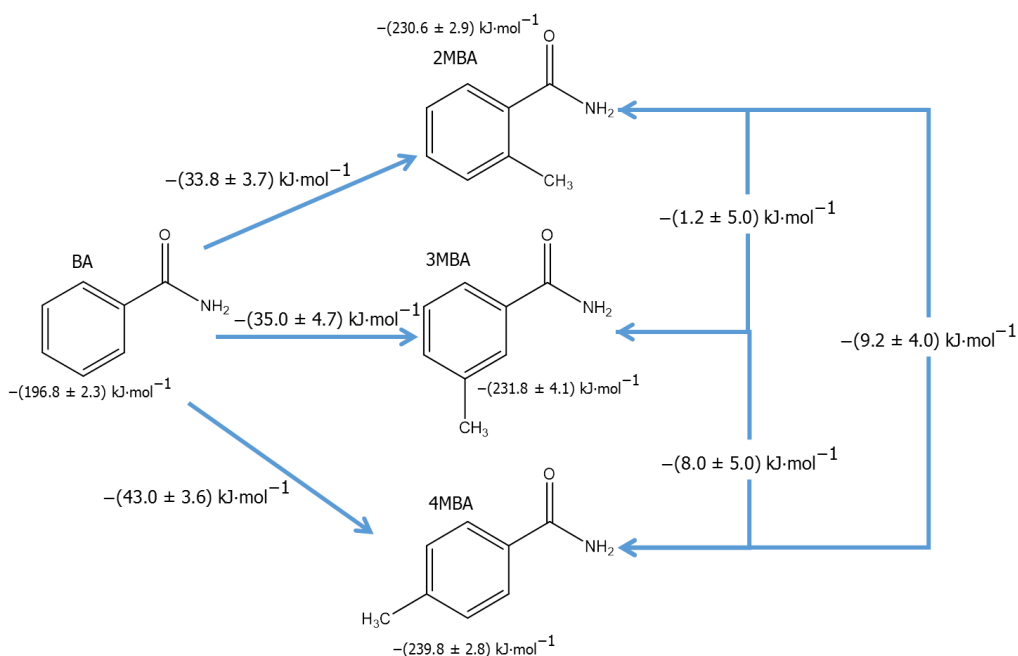


**Figura 47.** Diferencias de entalpías de formación molar estándar de nitrobenzaldehídos en fase sólida.

La tabla 30 muestra los valores de entalpía de formación molar estándar de metilbenzamidias. Se observa que el isómero 4MBA tiene el valor de entalpía más negativo, lo que sugiere que es el compuesto con una mayor estabilidad relativa. El isómero 3MBA es el que sigue en estabilidad y el menos estable es el 2MBA. De acuerdo con la estructura de las metilbenzamidias, existe un grupo metilo en las posiciones 2, 3 y 4. El grupo metilo es un grupo muy voluminoso, el cual puede estar provocando un impedimento estérico al acercarse a la amida. Por lo tanto, se sugiere que la estabilidad relativa de las metilbenzamidias se encuentra gobernada por el impedimento estérico entre la amida y el grupo metilo, dando como resultado que cuando el grupo metilo se acerca a la amida provoca una repulsión estérica, la cual influye en la estabilidad del compuesto. En la figura 48 se muestran las diferencias energéticas de los isómeros estructurales de la metilbenzamida, tomando en cuenta las entalpías de formación molar estándar.

**Tabla 30.** Energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar de 2MBAL y 3MBAL y 4MBAL.

	$-\Delta_c U_m^0(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_c H_m^0(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$-\Delta_f H_m^0(s, 298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>
2MBA	4200.6 ± 1.0	4203.7 ± 1.0	230.6 ± 2.9
3MBA	4199.4 ± 1.7	4202.5 ± 1.7	231.8 ± 4.1
4MBA	4191.4 ± 0.9	4194.5 ± 0.9	239.8 ± 2.8



**Figura 48.** Diferencias de entalpías de formación molar estándar de metilbenzamidias en fase sólida.

### **4.3 Termogravimetría**

En este trabajo se utilizó un dispositivo simultáneo DSC/TGA TA Instruments SDT Q600 para realizar la determinación de la presión de vapor en función de la temperatura y derivar las correspondientes entalpías de vaporización de los compuestos de estudio. Se decidió determinar la entalpía de vaporización y no la de sublimación, debido a que en experimentos preliminares se mostró que no había una pérdida de masa considerable durante el proceso de sublimación.

Para llevar a cabo la determinación de la presión de vapor en función de la temperatura de una manera precisa y exacta, es necesario efectuar las siguientes acciones:

1. Realizar la calibración del dispositivo termogravimétrico SDT Q600.
2. Determinar la constante de vaporización, para establecer el intervalo de temperatura de trabajo.
3. Comprobar la metodología utilizada, realizando experimentos termogravimétricos con estándares secundarios como materiales de referencia.

#### **4.3.1 Determinación de la constante de vaporización**

La constante de vaporización  $k$ , fue determinada midiendo la velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura de un material de referencia cuya presión de vapor es perfectamente conocida en el intervalo de temperatura de interés. En este trabajo se escogió como estándares primario y secundario al pireno y fenantreno debido a su alta pureza, estabilidad térmica y datos reportados de presión de vapor en un intervalo de temperatura amplio [85-89]. Para la elección del estándar primario se tomó en cuenta la similitud de las curvas de fusión y vaporización de los compuestos de estudio con los materiales de referencia.

A partir de las curvas de velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura que se muestran en las figuras 23, 24 y 25 del desarrollo experimental, se utilizó pireno como material de calibración y fenantreno como estándar secundario, en la determinación de la presión de vapor de nitrobenzamidias y metilbenzamidias. Para determinar la presión de vapor de nitrobenzaldehídos se utilizó fenantreno como material primario y pireno como estándar secundario.

Los valores reportados de presión de vapor en función de la temperatura de pireno y fenantreno que se tomaron en cuenta para determinar la constante de vaporización de nitrobenzamidias, metilbenzamidias y nitrobenzaldehídos se muestran en las tablas 31 y 32.

**Tabla 31.** Datos de presión de vapor  $p$  de pireno en función de la temperatura  $T$ , tomados de la referencia [85], utilizados para determinar la constante de vaporización  $k$  asociados con la metodología de Langmuir.

$T/K$	$p/Pa$	$(1/T) \cdot 10^3/K^{-1}$	$\ln(p/Pa)$
413.1	40.8	2.421	3.7086
418.1	53.1	2.392	3.9714
423.0	68.7	2.364	4.2292
432.9	112.5	2.310	4.7231
442.8	178.8	2.259	5.1862
452.6	279.4	2.209	5.6328
462.4	405.7	2.163	6.0056
467.3	490.1	2.140	6.1946

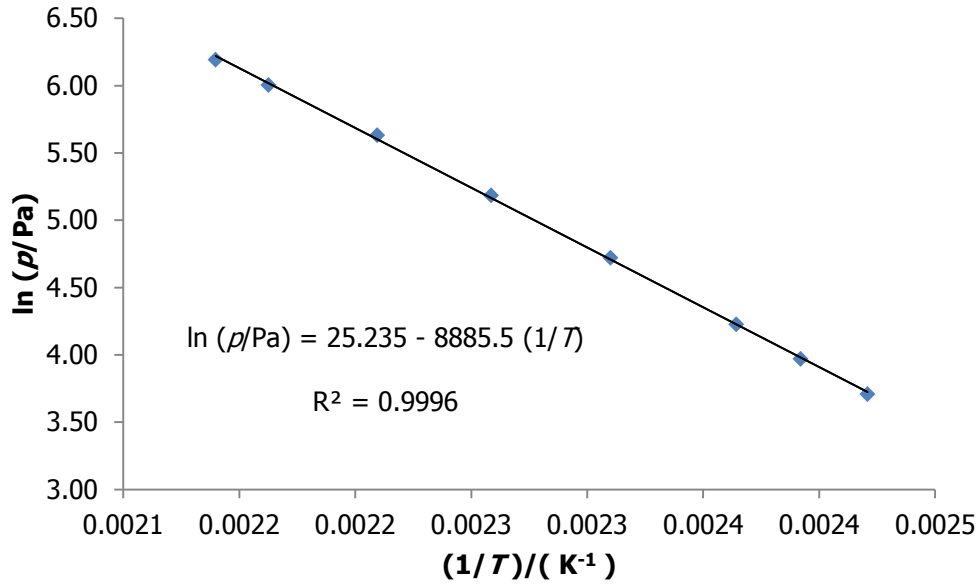
Resultados de la regresión lineal que involucra 8 pares de datos del  $\ln(p/Pa)$  vs  $1/T$ :  **$\ln(p/Pa) = 25.235 - 8885.5(1/T)$**

**Tabla 32.** Datos de presión de vapor  $p$  de fenantreno en función de la temperatura  $T$ , tomados de la referencia [87], utilizados para determinar la constante de vaporización  $k$  asociados con la metodología de Langmuir.

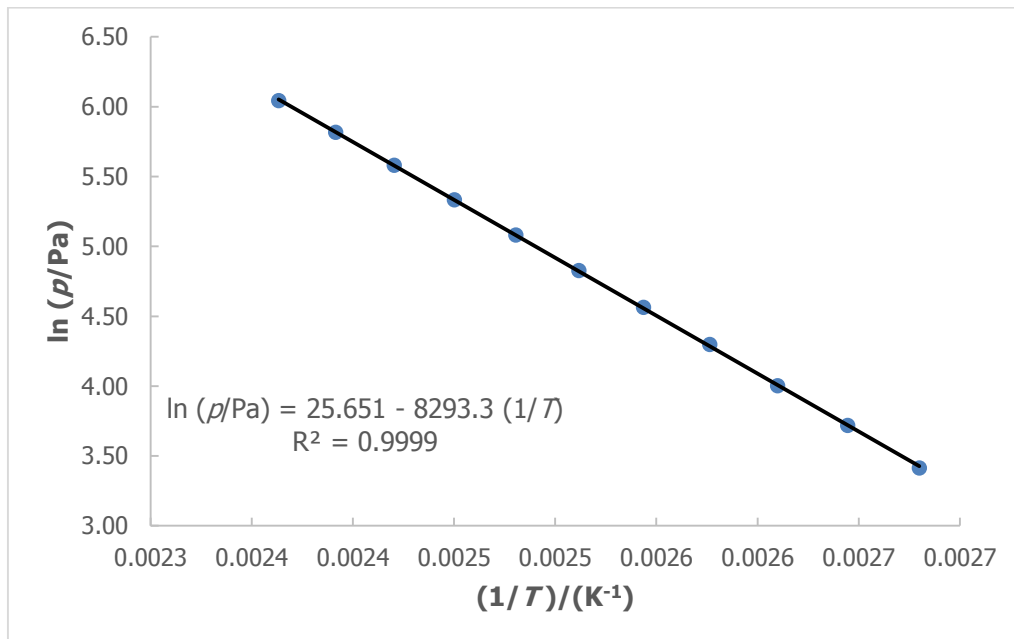
$T/K$	$p/Pa$	$(1/T) \cdot 10^3/K^{-1}$	$\ln(p/Pa)$
373.2	30.4	2.680	3.4143
378.2	41.2	2.644	3.7183
383.2	54.7	2.610	4.0012
388.2	73.6	2.576	4.2985
393.2	96.0	2.544	4.5642
398.2	124.8	2.512	4.8266
403.2	161.1	2.480	5.0817
408.2	207.2	2.450	5.3336
413.2	264.9	2.420	5.5794
418.2	335.3	2.391	5.8150
423.2	420.8	2.363	6.0421

Resultados de la regresión lineal que involucra 11 pares de datos del  $\ln(p/Pa)$  vs  $1/T$ :  **$\ln(p/Pa) = 25.651 - 8293.3(1/T)$**

Los gráficos de los valores reportados del  $\ln p$  contra  $1/T$  de pireno y fenantreno, respectivamente, se muestran en las figuras 49 y 50. A partir de los gráficos, se determinó la ecuación correspondiente de cada material estándar.



**Figura 49.** Datos del  $\ln(p/\text{Pa})$  en función de  $(1/T)$  de pireno tomados de la referencia [85]. La ecuación lineal resultante permite la determinación de la presión de vapor  $p$  a cualquier temperatura  $T$  para pireno líquido.



**Figura 50.** Datos del  $\ln(p/\text{Pa})$  en función de  $1/T$  de fenantreno tomados de la referencia [87]. La ecuación lineal resultante permite la determinación de la presión de vapor  $p$  a cualquier temperatura  $T$  para fenantreno líquido.

Las ecuaciones obtenidas de los gráficos de  $\ln p$  contra  $1/T$ , que se encuentran en las figuras 49 y 50, se utilizaron para determinar la presión de vapor en función de la temperatura en un intervalo de temperatura diferente al reportado en la literatura. Con la ecuación 30 y las presiones de vapor en función de la temperatura que se midieron para cada material estándar, se determinó la constante de vaporización. Al graficar  $p$  contra  $v$  se obtiene una línea recta de cuya pendiente se obtiene el valor de  $k$ . Los resultados experimentales obtenidos con el dispositivo SDT Q600 se muestran en las tablas 33 y 34, donde se observa el intervalo de temperatura, la variación de la masa, la velocidad de pérdida de masa, el factor  $v$ , la presión de vapor, la ecuación ajustada, el coeficiente de vaporización  $k$ , el coeficiente de correlación  $r^2$ , la incertidumbre de la pendiente ( $\sigma_{\text{pendiente}}$ ) y la intersección al eje-y ( $\sigma_{y\text{-intercepto}}$ ). Los gráficos de la presión de vapor en función de  $v$  se muestran en las figuras 51 y 52.

**Tabla 33.**<sup>a</sup> Experimento termogravimétrico representativo de pireno utilizado para la determinación de la constante de vaporización  $k$ , con el dispositivo SDT Q600.

$T$ $\bar{K}$	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa
Experimento 1				
482.07	11.4673	5.7773	0.8768	900.6
487.07	11.2757	6.9717	1.0635	1088.3
492.08	11.0441	8.4455	1.2949	1310.2
497.08	10.7657	10.1610	1.5659	1571.0
502.07	10.4319	12.1337	1.8792	1876.6
507.05	10.0338	14.4509	2.2492	2232.9
512.03	9.5613	17.1094	2.6760	2647.5
517.07	8.9916	20.3170	3.1933	3136.1
522.03	8.3298	23.8831	3.7718	3691.9
527.05	7.5396	28.0203	4.4464	4342.2
532.08	6.6135	32.7445	5.2207	5091.4
537.08	5.5351	37.9376	6.0771	5948.0

Resultados de la regresión lineal que involucra 48 pares de datos  $p$  vs  $v$ , para determinar el coeficiente de vaporización  $k$ , aplicado en la medición de la presión de vapor y la entalpía de vaporización de las nitrobenzamidias y metilbenzamidias:

$$p/\text{Pa} = 98235.9v + 41.8; k = 98235.9 (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$r^2 = 0.9995; \sigma_{\text{pendiente}} = 308.1 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}; \sigma_{y\text{-intercepto}} = 10.0 \text{ Pa}.$$

<sup>a</sup> La presión de vapor  $p$  se calculó a partir de la ecuación lineal  $\ln(p/\text{Pa}) = 25.235 - 8885.5 (1/T)$ , derivada de los datos de la tabla 31.  $v = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra y  $M = 202.250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Velocidad de calentamiento  $10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ; velocidad de flujo de nitrógeno  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Incertidumbre en los datos de presión de vapor menor al 2% [84]. Los parámetros  $\sigma_{y\text{-intercepto}}$  y  $\sigma_{\text{pendiente}}$  representan la desviación estándar (incertidumbre estándar) del intercepto y de la pendiente de la gráfica  $p$  vs  $v$ . Los valores de todos los experimentos se muestran en el apéndice 2.

**Tabla 34.<sup>a</sup>** Experimento termogravimétrico representativo de fenantreno utilizado para la determinación de la constante de vaporización  $k$ , con el dispositivo SDT Q600.

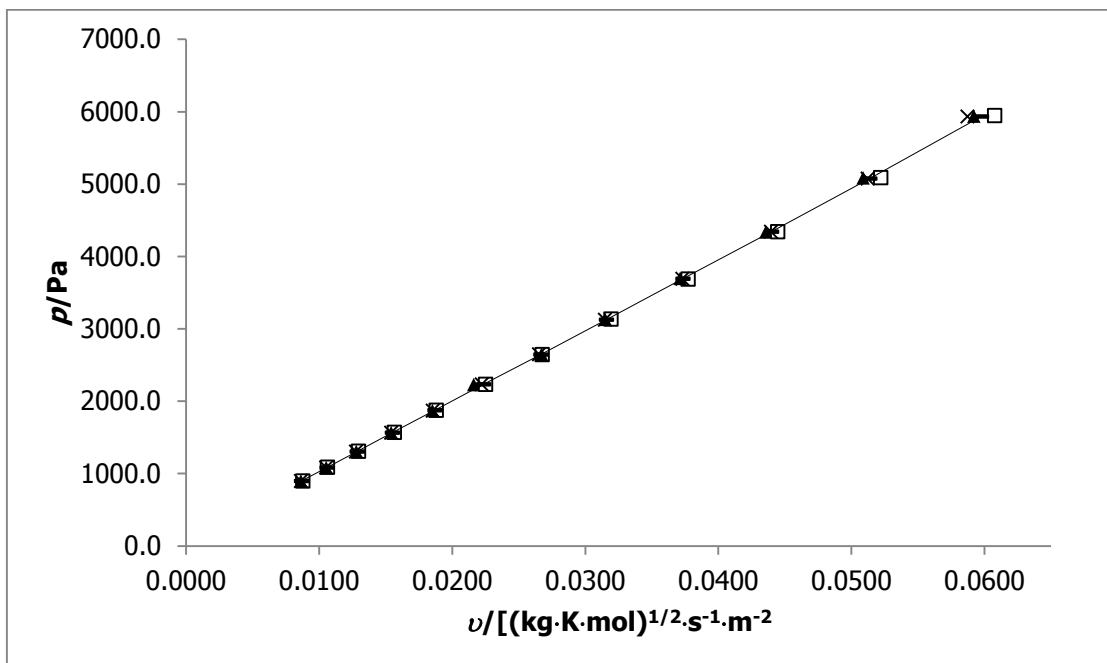
$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa
Experimento 1				
415.00	9.7480	2.2588	0.3855	289.2
420.00	9.6724	2.8278	0.4855	366.9
425.00	9.5773	3.5207	0.6081	462.8
430.00	9.4590	4.3838	0.7616	580.7
435.00	9.3125	5.4086	0.9450	724.8
440.00	9.1322	6.6499	1.1686	900.2
445.00	8.9106	8.1623	1.4425	1112.5
450.00	8.6394	9.9427	1.7670	1368.5
455.00	8.3087	12.0856	2.1597	1675.7
460.00	7.9078	14.6007	2.6234	2042.8
465.00	7.4244	17.5479	3.1701	2479.8
470.00	6.8449	20.9584	3.8065	2997.9
475.00	6.1531	24.8324	4.5340	3609.8
480.00	5.3388	28.9271	5.3094	4329.9

Resultados de la regresión lineal que involucra 42 pares de datos  $p$  vs  $v$ , para determinar el coeficiente de vaporización  $k$ , aplicado en la medición de la presión de vapor y la entalpía de vaporización de los nitrobenzaldehídos:

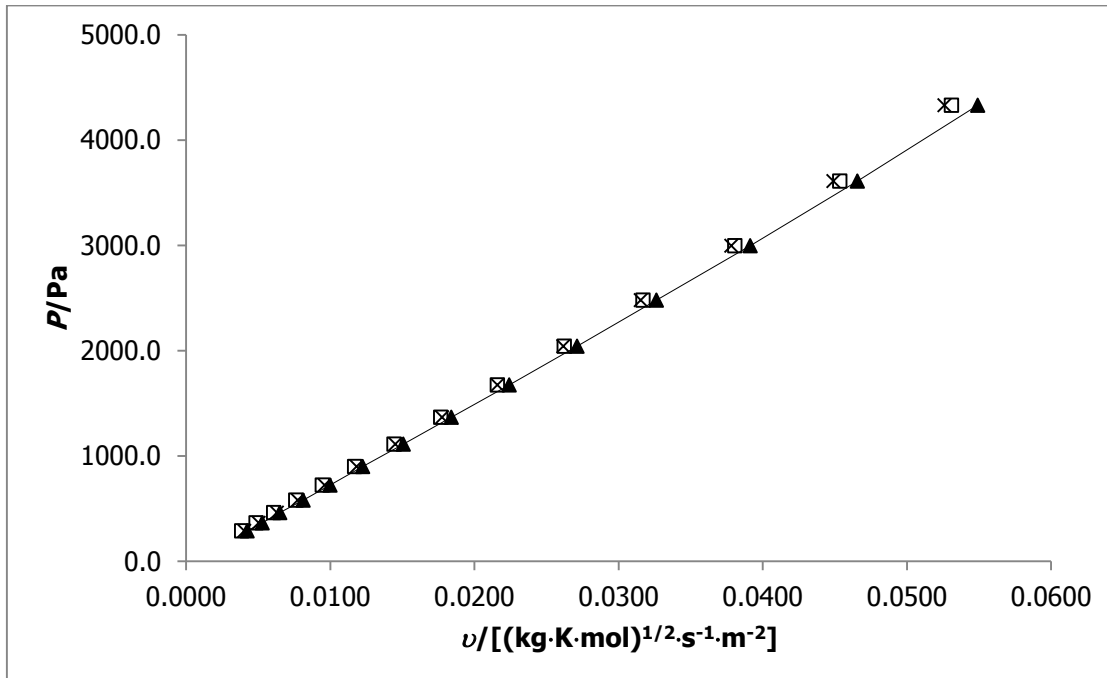
$$p/\text{Pa} = 80570.5v - 60.6; k = 80570.5 \text{ (kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol)}^{1/2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$r^2 = 0.9986; \sigma_{\text{pendiente}} = 475.4 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}; \sigma_{y\text{-intercepto}} = 12.4 \text{ Pa.}$$

<sup>a</sup> La presión de vapor  $p$  se calculó a partir de la ecuación lineal  $\ln(p/\text{Pa}) = 25.235 - 8885.5(1/T)$ , derivada de los datos de la tabla 32.  $v = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra y  $M = 178.2292 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Velocidad de calentamiento  $10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ; velocidad de flujo de nitrógeno  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Incertidumbre en los datos de presión de vapor menor al 2% [84]. Los parámetros  $\sigma_{y\text{-intercepto}}$  y  $\sigma_{\text{pendiente}}$  representan la desviación estándar (incertidumbre estándar) del intercepto y de la pendiente de la gráfica  $P$  vs  $v$ . Los valores de todos los experimentos se muestran en el apéndice 2.



**Figura 51** Regresión lineal de los datos de presión de vapor de pireno en función de  $\nu$ , a una velocidad de calentamiento de  $10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  y una velocidad de flujo de nitrógeno de  $100.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , con una ecuación resultante de  $p/\text{Pa} = 98235.9\nu + 41.8$ , donde  $k = 98235.9 (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . □ Experimento 1, x Experimento 2, ▲ Experimento 3, – Experimento 4.



**Figura 52.** Regresión lineal de los datos de presión de vapor de fenantreno en función de  $\nu$ , a una velocidad de calentamiento de  $10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  y una velocidad de flujo de nitrógeno de  $100.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , con una ecuación resultante de  $p/\text{Pa} = 80570.5\nu - 60.6$ , donde  $k = 80570.5 (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . □ Experimento 1, ▲ Experimento 2, x Experimento 3.



### 4.3.2 Validación del procedimiento experimental

En este trabajo se determinó experimentalmente la presión de vapor de tres familias de compuestos. La determinación de la presión de vapor se realizó en dos intervalos de temperatura, de (400.0 a 480.0) K y de (480 a 520) K, respectivamente. El procedimiento experimental se validó utilizando un material de referencia. En este trabajo se determinó la presión de vapor en dos intervalos de temperatura, por lo que fue necesario realizar dos validaciones. Los estándares utilizados fueron pireno y fenantreno.

En la primera validación, donde se determinó la presión de vapor de nitrobenzamidias y metilbenzamidias, se utilizó fenantreno como estándar secundario. En la segunda validación, se utilizó pireno como material estándar secundario y se realizó cuando se determinó la presión de vapor en función de la temperatura de nitrobenzaldehídos.

Para el fenantreno se realizaron 4 experimentos; mientras que para el pireno se realizaron 3. Los resultados experimentales de los dos estándares se obtuvieron con un dispositivo SDT Q600 y se muestran en las tablas 35 y 36, respectivamente. En estas tablas se observa el intervalo de temperatura, la variación de la masa, la velocidad de pérdida de masa, el factor  $\nu$ , la presión de vapor, la ecuación resultante de cada serie experimental, el coeficiente de correlación  $r^2$ , la incertidumbre de la pendiente ( $\sigma_b$ ), la intersección al eje- $y$  ( $\sigma_a$ ) y la entalpía de vaporización a la temperatura media experimental.

**Tabla 35.<sup>a</sup>** Datos experimentales de presiones de vapor y de entalpía de vaporización de fenantreno en un intervalo de temperatura de (400.0 a 480.0) K para demostrar la fiabilidad de la calibración y el procedimiento experimental. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	ln( $p$ /Pa)
Experimento 1						
400.00	9.9509	0.708	0.104	144.2	2.500	4.972
405.00	9.9261	0.949	0.141	180.0	2.469	5.193
410.00	9.8944	1.205	0.180	218.3	2.439	5.386
415.00	9.8537	1.568	0.235	272.9	2.410	5.609
420.00	9.8007	1.989	0.300	336.6	2.381	5.819
425.00	9.7328	2.533	0.385	419.6	2.353	6.039
430.00	9.6469	3.194	0.488	520.8	2.326	6.255
435.00	9.5392	3.991	0.613	643.9	2.299	6.468
440.00	9.4053	4.965	0.767	795.1	2.273	6.679
445.00	9.2387	6.157	0.956	981.3	2.247	6.889
450.00	9.0332	7.574	1.183	1203.9	2.222	7.093
455.00	8.7802	9.254	1.454	1469.7	2.198	7.293
460.00	8.4716	11.264	1.779	1789.2	2.174	7.490
465.00	8.0954	13.653	2.168	2171.3	2.151	7.683
470.00	7.6415	16.456	2.627	2622.3	2.128	7.872
475.00	7.0938	19.748	3.169	3155.0	2.105	8.057
480.00	6.4387	23.545	3.798	3772.9	2.083	8.236

$\ln(p/\text{Pa}) = 24.7 - 7916.0/T$	$r^2 = 0.9992$	$\sigma_a = 0.13$	$\sigma_b = 57.4$	$\Delta_1^{\circ} H_m(440.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 65.8 \pm 0.5$
$\ln(p/\text{Pa}) = 24.6 - 7780.1/T$	$r^2 = 0.9992$	$\sigma_a = 0.13$	$\sigma_b = 56.4$	$\Delta_1^{\circ} H_m(440.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 65.5 \pm 0.5$
$\ln(p/\text{Pa}) = 24.7 - 7925.0/T$	$r^2 = 0.9986$	$\sigma_a = 0.17$	$\sigma_b = 76.0$	$\Delta_1^{\circ} H_m(440.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 65.9 \pm 0.6$
$\ln(p/\text{Pa}) = 24.7 - 7931.2/T$	$r^2 = 0.9992$	$\sigma_a = 0.13$	$\sigma_b = 56.6$	$\Delta_1^{\circ} H_m(440.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 65.9 \pm 0.6$

**Promedio pesado:  $\langle \Delta_1^{\circ} H_m(\text{fenantreno}, 440.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 65.8 \pm 0.6$**

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 178.229 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \sigma_{\mu}^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

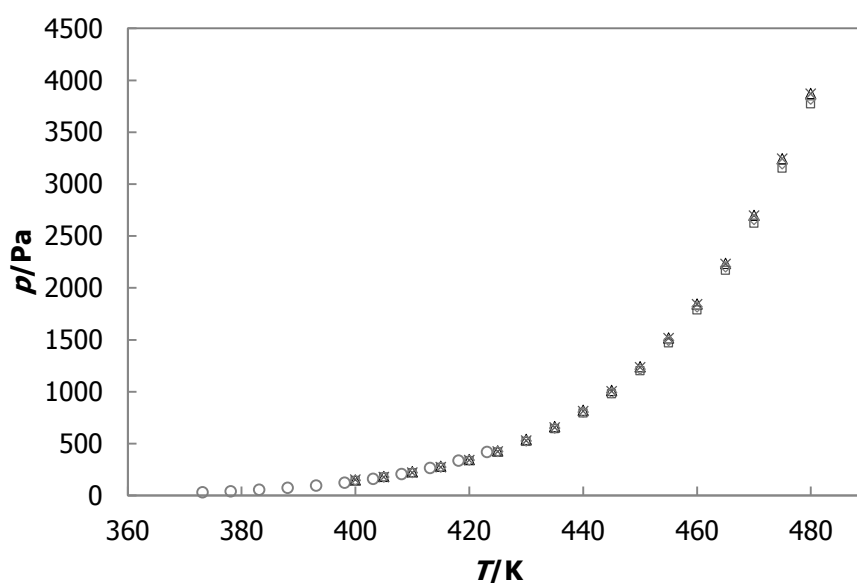
**Tabla 36.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presiones de vapor y de entalpía de vaporización de pireno en un intervalo de temperatura de (480.0 a 520.0) K determinados para demostrar la fiabilidad de la calibración y el procedimiento experimental. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de  $10.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  y una velocidad de flujo de nitrógeno de  $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	$\nu \cdot 10^2$ $(\text{kg}\cdot\text{K}\cdot\text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ $\text{K}^{-1}$	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
480.00	9.8484	6.4785	1.1162	838.8	2.083	6.732
485.00	9.6348	7.8120	1.3530	1029.5	2.062	6.937
490.00	9.3779	9.3631	1.6300	1252.7	2.041	7.133
495.00	9.0708	11.1471	1.9504	1510.9	2.020	7.320
500.00	8.7053	13.2490	2.3299	1816.6	2.000	7.505
505.00	8.2707	15.6924	2.7733	2173.9	1.980	7.684
510.00	7.7573	18.4676	3.2799	2582.0	1.961	7.856
515.00	7.1523	21.6735	3.8681	3055.9	1.942	8.025
520.00	6.4437	25.2616	4.5303	3589.5	1.923	8.186
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.6 - 9066.7/T$	$r^2 = 0.9998$	$\sigma_a = 0.09$	$\sigma_b = 46.1$	$\Delta_1^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 75.4 \pm 0.4$		
$\ln(p/\text{Pa}) = 26.1 - 9342.6/T$	$r^2 = 0.9996$	$\sigma_a = 0.15$	$\sigma_b = 73.0$	$\Delta_1^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.7 \pm 0.6$		
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.6 - 9074.9/T$	$r^2 = 0.9999$	$\sigma_a = 0.05$	$\sigma_b = 27.2$	$\Delta_1^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 75.4 \pm 0.2$		

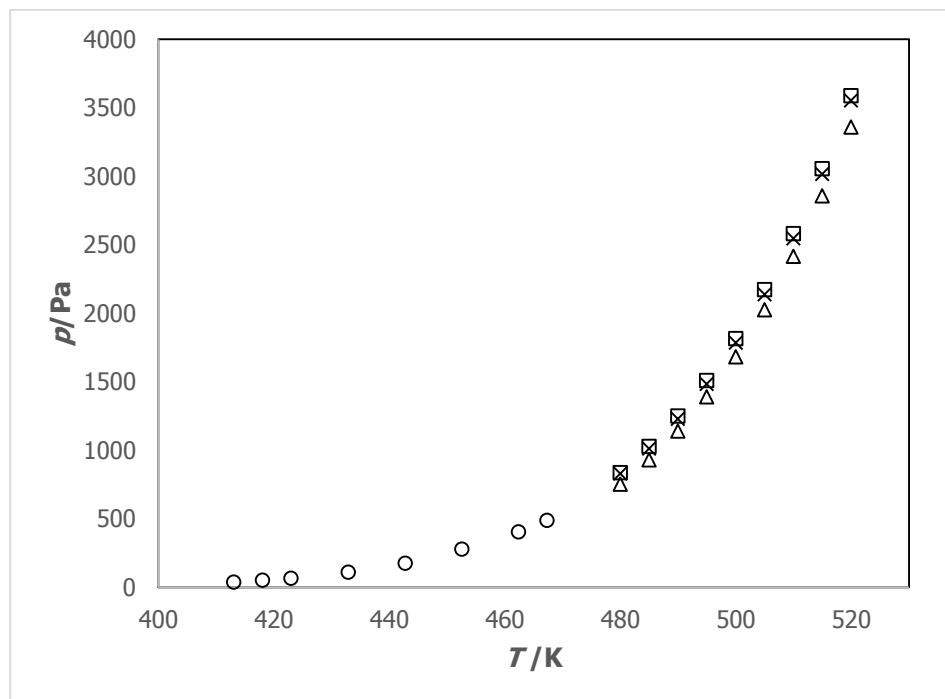
**Promedio pesado:  $\langle \Delta_1^{\circ} H_m(\text{pireno}, 500.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 75.6 \pm 0.3$**

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 80570.5\nu - 60.6$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 202.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \sigma_{\mu}^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

Los gráficos 53 y 54 muestran la dependencia de la presión de vapor en función de la temperatura, de fenantreno y de pireno en fase líquida. Los valores de referencia utilizados para determinar la constante de vaporización permiten determinar la presión de vapor en un intervalo de temperatura más amplio que los reportados. Además, a partir de los valores de presión de vapor, se calculó la entalpía de vaporización para cada material estándar y se comparó con el valor reportado en la literatura. Para el fenantreno se obtuvo una entalpía de sublimación de  $(90.1 \pm 0.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; mientras que para el pireno fue de  $(101.3 \pm 0.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Los valores de entalpía de sublimación obtenidos para los dos materiales de referencia coinciden con los valores reportados en la literatura de  $(91.3 \pm 2.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $(100.2 \pm 3.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para fenantreno y pireno, respectivamente [90].



**Figura 53.** Datos de presión de vapor  $p$  en función de la temperatura  $T$ , de fenantreno en fase líquida, medidos en este trabajo por termogravimetría y comparados con datos de la literatura. □ Serie 1,  $\triangle$  serie 2,  $\times$  serie 3,  $\diamond$  serie 4.  $\circ$  Valor reportado en la literatura [87].



**Figura 54.** Datos de presión de vapor  $p$  en función de la temperatura  $T$ , de piroeno en fase líquida, medidos en este trabajo por termogravimetría y comparados con datos de la literatura. □ Serie 1, △ serie 2, × serie 3. ○ Valor reportado en la literatura [85].

### 4.3.3 Determinación de las presiones de vapor y entalpías de

#### vaporización

Una vez determinadas las constantes de vaporización y realizada la validación del procedimiento experimental, se determinó la presión de vapor en función de la temperatura de todos los compuestos de estudio.

Para 2NBA y 3NBA se realizaron 3 experimentos; mientras que para 4NBA se hicieron 4. Los resultados obtenidos con el dispositivo SDT Q600 se muestran en las tablas 37, 38 y 39, donde se observa el intervalo de temperatura, la variación de la masa, la velocidad de pérdida de masa, el factor  $\nu$ , la presión de vapor, la ecuación resultante de cada serie experimental, el coeficiente de correlación  $r^2$ , la incertidumbre de la pendiente ( $\sigma_b$ ), la intersección al eje-y ( $\sigma_a$ ) y la entalpía de vaporización a la temperatura media experimental.

**Tabla 37.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 2-nitrobenzamida (2NBA) en un intervalo de temperatura de (485.0 a 535.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
485.04	9.5718	3.1034	0.5212	553.8	2.062	6.317
490.02	9.4707	3.7772	0.6377	668.2	2.041	6.505
495.05	9.3451	4.6240	0.7846	812.6	2.020	6.700
500.05	9.1911	5.6801	0.9687	993.4	2.000	6.901
505.03	9.0020	6.9506	1.1912	1212.0	1.980	7.100
510.02	8.7700	8.5409	1.4710	1486.8	1.961	7.304
515.08	8.4805	10.4707	1.8123	1822.1	1.941	7.508
520.05	8.1321	12.7932	2.2249	2227.4	1.923	7.709
525.01	7.7086	15.4671	2.7027	2696.9	1.905	7.900
530.02	7.1868	18.7382	3.2899	3273.7	1.887	8.094
535.02	6.5571	22.5087	3.9705	3942.3	1.869	8.280
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.5 - 10285.3/T$		$r^2 = 0.9993$	$\sigma_a = 0.18$	$\sigma_b = 89.6$	$\Delta_i^{\circ} H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 85.5 \pm 0.7$	
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.2 - 10106.3/T$		$r^2 = 0.9986$	$\sigma_a = 0.24$	$\sigma_b = 124.6$	$\Delta_i^{\circ} H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 84.0 \pm 1.0$	
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.2 - 10154.2/T$		$r^2 = 0.9994$	$\sigma_a = 0.15$	$\sigma_b = 78.6$	$\Delta_i^{\circ} H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 84.4 \pm 0.7$	

**Promedio pesado:  $\langle \Delta_i^{\circ} H_m(2\text{NBA}, 510.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 84.7 \pm 0.8$**

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 166.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_{\mu}^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 38.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 3-nitrobenzamida (3NBA) en un intervalo de temperatura de (485.0 a 535.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$\frac{m}{m_0}$ mg	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^2}{(kg \cdot K \cdot mol)^{1/2} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}}$	$\frac{p}{Pa}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(p/Pa)$
Experimento 1						
485.06	9.9001	3.9093	0.6566	686.8	2.062	6.532
490.06	9.7696	4.8129	0.8125	840.0	2.041	6.733
495.05	9.6094	5.8730	0.9965	1020.8	2.020	6.928
500.04	9.4144	7.1913	1.2264	1246.5	2.000	7.128
505.03	9.1777	8.6289	1.4789	1494.6	1.980	7.310
510.00	8.8931	10.3547	1.7833	1793.7	1.961	7.492
515.06	8.5466	12.3755	2.1419	2145.9	1.942	7.671
520.02	8.1416	14.6495	2.5477	2544.5	1.923	7.842
525.06	7.6552	17.2824	3.0201	3008.6	1.905	8.009
530.00	7.0929	20.1973	3.5461	3525.3	1.887	8.168
535.03	6.4266	23.5288	4.1505	4119.1	1.869	8.323
$\ln(p/Pa) = 25.8 - 9324.0/T$		$r^2 = 0.9998$	$\sigma_a = 0.09$	$\sigma_b = 44.9$	$\Delta_f^g H_m(510.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 77.5 \pm 0.4$	
$\ln(p/Pa) = 25.6 - 9221.9/T$		$r^2 = 0.9993$	$\sigma_a = 0.16$	$\sigma_b = 81.5$	$\Delta_f^g H_m(510.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 76.7 \pm 0.7$	
$\ln(p/Pa) = 25.6 - 9212.8/T$		$r^2 = 0.9997$	$\sigma_a = 0.10$	$\sigma_b = 52.7$	$\Delta_f^g H_m(510.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 76.6 \pm 0.4$	

**Promedio pesado  $\langle \Delta_f^g H_m(3NBA, 510.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 77.0 \pm 0.5$**

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/Pa = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} m^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 166.14 g \cdot mol^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 K$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_i^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 39.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 4-nitrobenzamida (4NBA) en un intervalo de temperatura de (485.0 a 535.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^2}{(kg \cdot K \cdot mol)^{1/2} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}}$	$\frac{p}{Pa}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(p/Pa)$
Experimento 1						
485.02	10.1174	3.6231	0.6085	639.6	2.062	6.461
490.07	10.0027	4.2090	0.7106	739.8	2.041	6.606
495.05	9.8493	5.4891	0.9314	956.8	2.020	6.864
500.06	9.6644	6.6372	1.1319	1153.7	2.000	7.051
505.06	9.4390	8.1620	1.3989	1416.0	1.980	7.256
510.02	9.1769	9.7019	1.6710	1683.3	1.961	7.428
515.04	8.8541	11.6964	2.0244	2030.4	1.942	7.616
520.02	8.4674	14.1058	2.4531	2451.6	1.923	7.805
525.05	7.9969	16.8016	2.9360	2926.0	1.905	7.981
530.06	7.4361	19.7884	3.4745	3455.0	1.887	8.148
535.07	6.7741	23.7199	4.1844	4152.3	1.869	8.331
$\ln(p/Pa) = 26.6 - 9791.3/T \quad r^2 = 0.9993 \quad \sigma_a = 0.17 \quad \sigma_b = 85.3 \quad \Delta_f^g H_m(510.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 81.4 \pm 0.7$						
$\ln(p/Pa) = 25.9 - 9395.2/T \quad r^2 = 0.9999 \quad \sigma_a = 0.05 \quad \sigma_b = 25.0 \quad \Delta_f^g H_m(510.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 78.1 \pm 0.2$						
$\ln(p/Pa) = 25.8 - 9364.2/T \quad r^2 = 0.9997 \quad \sigma_a = 0.17 \quad \sigma_b = 86.3 \quad \Delta_f^g H_m(510.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 77.9 \pm 0.7$						
$\ln(p/Pa) = 26.9 - 9963.0/T \quad r^2 = 0.9999 \quad \sigma_a = 0.05 \quad \sigma_b = 26.7 \quad \Delta_f^g H_m(510.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 82.8 \pm 0.2$						

**Promedio pesado  $\langle \Delta_f^g H_m(4NBA, 510.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 80.3 \pm 0.3$**

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/Pa = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup> calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 166.14$  g·mol<sup>-1</sup> calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01$  K. Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_\mu^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

Para 2MBA, 3MBA y 4MBA se realizaron 4 experimentos. Los resultados obtenidos con el dispositivo SDT Q600 se muestran en las tablas 40, 41 y 42. Se observa el intervalo de temperatura, la variación de la masa, la velocidad de pérdida de masa, el factor  $\nu$ , la presión de vapor, la ecuación resultante de cada serie experimental, el coeficiente de correlación  $r^2$ , la incertidumbre de la pendiente ( $\sigma_b$ ), la intersección al eje-y ( $\sigma_a$ ) y la entalpía de vaporización a la temperatura media experimental.

**Tabla 40.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 2-metilbenzamida (2MBA) en un intervalo de temperatura de (430.0 a 490.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	ln( $p$ /Pa)
Experimento 1						
430.05	9.7243	4.0493	0.7100	739.3	2.325	6.606
435.02	9.5894	5.0955	0.8986	924.5	2.299	6.829
440.04	9.4138	6.4271	1.1399	1161.6	2.273	7.058
445.00	9.1964	8.0565	1.4370	1453.4	2.247	7.282
450.01	8.9258	10.0332	1.7996	1809.6	2.222	7.501
455.01	8.5885	12.4809	2.2510	2253.1	2.198	7.720
460.06	8.1658	15.3892	2.7909	2783.5	2.174	7.931
465.06	7.6458	18.8008	3.4281	3409.5	2.150	8.134
470.03	7.0136	22.7447	4.1693	4137.6	2.128	8.328
475.07	6.2361	27.4655	5.0616	5014.1	2.105	8.520
480.02	5.3183	32.7742	6.0714	6006.1	2.083	8.701
485.03	4.2089	38.7335	7.2127	7127.3	2.062	8.872
490.05	2.9113	45.0560	8.4333	8326.3	2.041	9.027
ln( $p$ /Pa) = 26.6 – 8603.6/ $T$ $r^2 = 0.9997$ $\sigma_a = 0.10$ $\sigma_b = 46.6$ $\Delta_f^g H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 71.5 \pm 0.4$						
ln( $p$ /Pa) = 26.4 – 8478.9/ $T$ $r^2 = 0.9998$ $\sigma_a = 0.08$ $\sigma_b = 35.0$ $\Delta_f^g H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 70.5 \pm 0.3$						
ln( $p$ /Pa) = 26.3 – 8426.9/ $T$ $r^2 = 0.9998$ $\sigma_a = 0.08$ $\sigma_b = 35.9$ $\Delta_f^g H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 70.1 \pm 0.3$						
ln( $p$ /Pa) = 26.7 – 8608.2/ $T$ $r^2 = 0.9997$ $\sigma_a = 0.09$ $\sigma_b = 43.4$ $\Delta_f^g H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 71.6 \pm 0.4$						

**Promedio pesado  $\langle \Delta_f^g H_m(2\text{MBA}, 460.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 70.8 \pm 0.3$**

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup> calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 135.16$  g·mol<sup>-1</sup> calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01$  K. Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función ln $p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \sigma_\mu^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.



**Tabla 41.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 3-metilbenzamida (3MBA) en un intervalo de temperatura de (430.0 a 490.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	ln( $p$ /Pa)
Experimento 1						
430.00	10.3650	1.9355	0.3394	375.2	2.326	5.927
435.08	10.2945	2.6985	0.4759	509.3	2.298	6.233
440.08	10.2043	3.3870	0.6008	632.0	2.272	6.449
445.07	10.0886	4.3023	0.7674	795.7	2.247	6.679
450.06	9.9419	5.4675	0.9807	1005.2	2.222	6.913
455.03	9.7584	6.8637	1.2380	1257.9	2.198	7.137
460.09	9.5207	8.6142	1.5623	1576.5	2.174	7.363
465.04	9.2300	10.7498	1.9601	1967.3	2.150	7.584
470.07	8.8635	13.3094	2.4399	2438.6	2.127	7.799
475.08	8.4113	16.4331	3.0285	3016.9	2.105	8.012
480.08	7.8557	20.0879	3.7215	3697.6	2.083	8.215
485.06	7.1773	24.4040	4.5445	4506.1	2.062	8.413
490.00	6.3581	29.4138	5.5053	5449.9	2.041	8.603
ln( $p$ /Pa) = 27.7 - 9332.2/ $T$		$r^2 = 0.9998$	$\sigma_a = 0.08$	$\sigma_b = 37.1$	$\Delta_f^g H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.6 \pm 0.3$	
ln( $p$ /Pa) = 27.7 - 9335.5/ $T$		$r^2 = 1.0000$	$\sigma_a = 0.03$	$\sigma_b = 14.2$	$\Delta_f^g H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.6 \pm 0.1$	
ln( $p$ /Pa) = 27.5 - 9262.3/ $T$		$r^2 = 1.0000$	$\sigma_a = 0.03$	$\sigma_b = 15.1$	$\Delta_f^g H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.0 \pm 0.1$	
ln( $p$ /Pa) = 27.5 - 9273.0/ $T$		$r^2 = 1.0000$	$\sigma_a = 0.04$	$\sigma_b = 18.6$	$\Delta_f^g H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.1 \pm 0.2$	

**Promedio pesado  $\langle \Delta_f^g H_m(3\text{MBA}, 460.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.3 \pm 0.1$**

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup> calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 135.16$  g·mol<sup>-1</sup> calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01$  K. Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función ln $p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \sigma_{\mu}^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 42.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 4-metilbenzamida (4MBA) en un intervalo de temperatura de (445.0 a 490.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
445.08	9.9695	3.7839	0.6750	704.8	2.247	6.558
450.06	9.8530	4.7871	0.8587	885.3	2.222	6.786
455.01	9.6938	5.9903	1.0804	1103.1	2.198	7.006
460.08	9.4836	7.6469	1.3868	1404.2	2.174	7.247
465.04	9.2291	9.4286	1.7192	1730.6	2.150	7.456
470.06	8.9139	11.6184	2.1298	2134.1	2.127	7.666
475.06	8.5251	14.3018	2.6357	2631.0	2.105	7.875
480.02	8.0491	17.5325	3.2479	3232.4	2.083	8.081
485.02	7.4599	21.2105	3.9496	3921.7	2.062	8.274
490.06	6.7338	25.6745	4.8057	4762.7	2.041	8.469
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.4 - 9285.8/T$		$r^2 = 0.9999$	$\sigma_a = 0.05$	$\sigma_b = 23.4$	$\Delta_f^g H_m(467.5 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.2 \pm 0.2$	
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.1 - 9132.8/T$		$r^2 = 0.9999$	$\sigma_a = 0.05$	$\sigma_b = 23.7$	$\Delta_f^g H_m(467.5 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 75.9 \pm 0.2$	
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.4 - 9280.2/T$		$r^2 = 0.9990$	$\sigma_a = 0.22$	$\sigma_b = 101.5$	$\Delta_f^g H_m(467.5 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.2 \pm 0.8$	
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.2 - 9186.1/T$		$r^2 = 0.9997$	$\sigma_a = 0.12$	$\sigma_b = 56.2$	$\Delta_f^g H_m(467.5 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 76.4 \pm 0.5$	

**Promedio pesado  $\langle \Delta_f^g H_m(4\text{MBA}, 467.5 \text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 76.6 \pm 0.3$**

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup> calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 135.16$  g·mol<sup>-1</sup> calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01$  K. Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_\mu^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

Para 2NBAL, 3NBAL y 4NBAL se realizaron 3 experimentos. Los resultados obtenidos con el dispositivo SDT Q600 se muestran en las tablas 43, 44 y 45. Se observa el intervalo de temperatura, la variación de la masa, la velocidad de pérdida de masa, el factor  $\nu$ , la presión de vapor, la ecuación resultante de cada serie experimental, el coeficiente de correlación  $r^2$ , la incertidumbre de la pendiente ( $\sigma_b$ ), la intersección al eje-y ( $\sigma_a$ ) y la entalpía de vaporización a la temperatura media experimental.

**Tabla 43.<sup>a</sup>** Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 2-nitrobenzaldehído (2NBAL) en un intervalo de temperatura de (400.0 a 450.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^2}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}}$	$\frac{p}{\text{Pa}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
400.00	9.5579	5.2794	0.9606	713.4	2.500	6.570
405.00	9.3792	6.6865	1.2243	925.8	2.469	6.831
410.00	9.1526	8.4285	1.5527	1190.4	2.439	7.082
415.00	8.8676	10.5577	1.9568	1516.0	2.410	7.324
420.00	8.5114	13.1440	2.4508	1914.0	2.381	7.557
425.00	8.0686	16.2563	3.0490	2396.0	2.353	7.782
430.00	7.5226	19.9361	3.7612	2969.8	2.326	7.996
435.00	6.8547	24.1863	4.5895	3637.2	2.299	8.199
440.00	6.0468	29.0619	5.5462	4408.0	2.273	8.391
445.00	5.0787	34.5748	6.6357	5285.8	2.247	8.573
450.00	3.9303	40.6551	7.8464	6261.3	2.222	8.742
$\ln(p/\text{Pa}) = 26.2 - 7852.7/T$		$r^2 = 0.9990$	$\sigma_a = 0.19$	$\sigma_b = 82.6$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 65.3 \pm 0.7$	
$\ln(p/\text{Pa}) = 26.4 - 7935.7/T$		$r^2 = 0.9990$	$\sigma_a = 0.19$	$\sigma_b = 82.1$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 66.0 \pm 0.7$	
$\ln(p/\text{Pa}) = 26.2 - 7842.7/T$		$r^2 = 0.9990$	$\sigma_a = 0.20$	$\sigma_b = 84.6$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 65.2 \pm 0.7$	
<b>Promedio pesado: <math>\langle \Delta_f^{\circ} H_m(2\text{NBAL}, 425.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 65.5 \pm 0.7</math></b>						

<sup>a</sup>Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 80570.5\nu - 60.6$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 2.827 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 151.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_{\mu}^2 = N \cdot [1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 44.<sup>a</sup>** Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 3-nitrobenzaldehído (3NBAL) en un intervalo de temperatura de (400.0 a 450.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^2}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}}$	$\frac{p}{\text{Pa}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
400.00	9.6492	4.5063	0.8200	600.1	2.500	6.397
405.00	9.4981	5.6159	1.0282	767.9	2.469	6.644
410.00	9.3100	6.9596	1.2821	972.4	2.439	6.880
415.00	9.0771	8.5991	1.5938	1223.5	2.410	7.109
420.00	8.7893	10.5830	1.9732	1529.3	2.381	7.333
425.00	8.4354	12.9636	2.4315	1898.5	2.353	7.549
430.00	8.0018	15.8176	2.9842	2343.8	2.326	7.760
435.00	7.4733	19.2310	3.6492	2879.6	2.299	7.965
440.00	6.8323	23.2064	4.4288	3507.7	2.273	8.163
445.00	6.0599	27.6982	5.3159	4222.5	2.247	8.348
450.00	5.1456	32.2705	6.2282	4957.5	2.222	8.509
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.6 - 7658.3/T$		$r^2 = 0.9996$	$\sigma_a = 0.11$	$\sigma_b = 48.7$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 63.7 \pm 0.4$	
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.6 - 7663.1/T$		$r^2 = 0.9993$	$\sigma_a = 0.16$	$\sigma_b = 66.3$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 63.7 \pm 0.6$	
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.4 - 7596.5/T$		$r^2 = 0.9993$	$\sigma_a = 0.16$	$\sigma_b = 69.1$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 63.2 \pm 0.6$	

**Promedio pesado:  $\langle \Delta_f^{\circ} H_m(3\text{NBAL}, 425.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 63.6 \pm 0.5$**

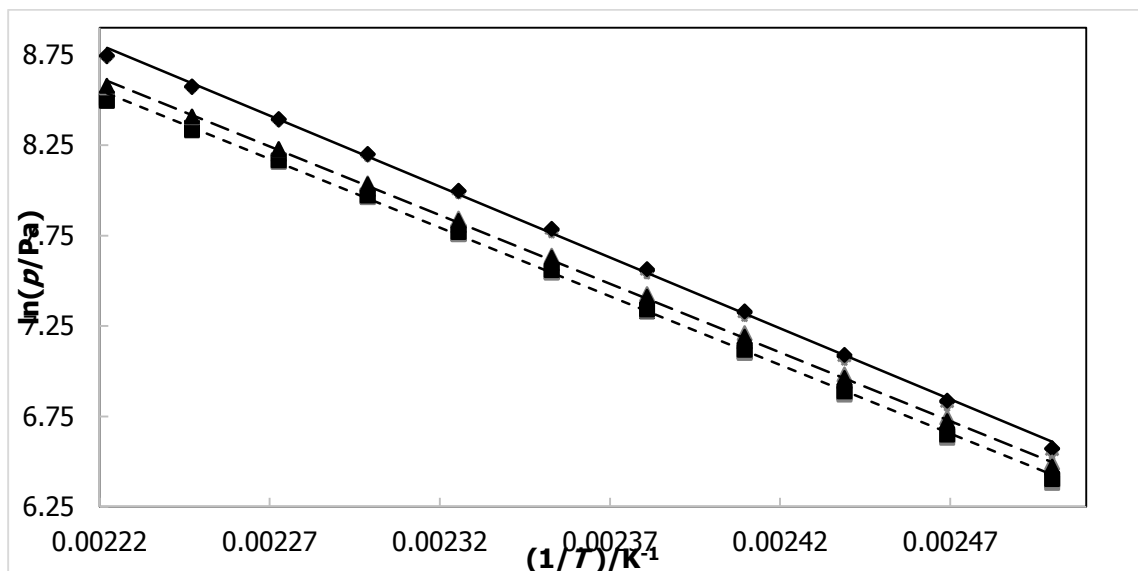
<sup>a</sup>Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 80570.5\nu - 60.6$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (\pi M)^{1/2}$ , donde  $A = 2.827 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 151.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_{\mu}^2 = N \cdot [1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 45.**<sup>a</sup>Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 4-nitrobenzaldehído (4NBAL) en un intervalo de temperatura de (400.0 a 450.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

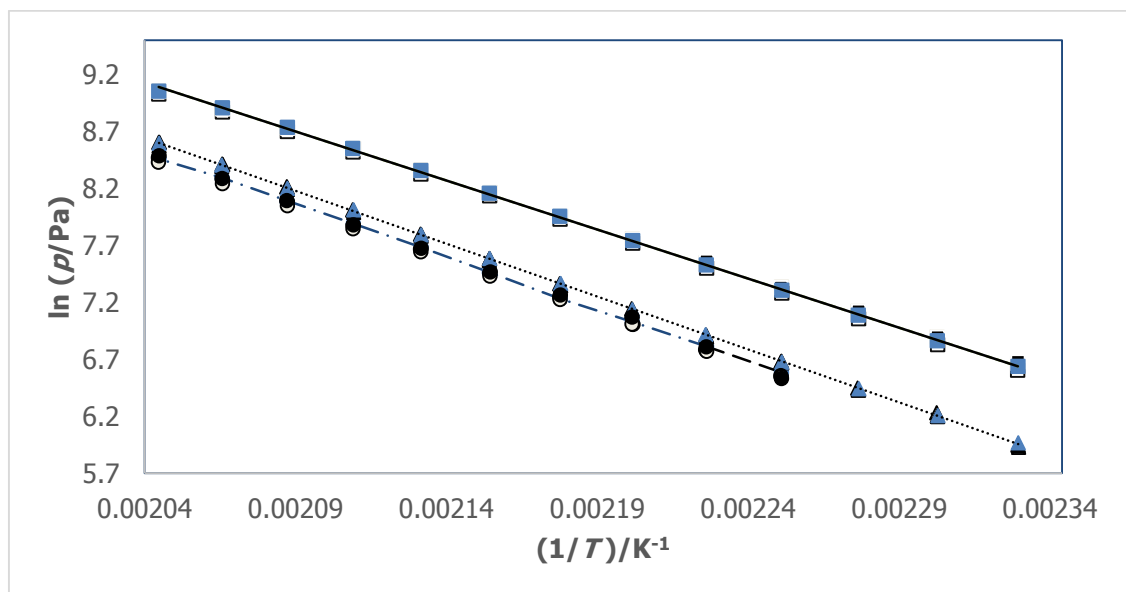
$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^2}{(kg \cdot K \cdot mol)^{1/2} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}}$	$\frac{p}{Pa}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(p/Pa)$
Experimento 1						
400.00	10.5367	4.8368	0.8801	648.5	2.500	6.475
405.00	10.3637	6.0147	1.1013	826.7	2.469	6.717
410.00	10.1584	7.4007	1.3634	1037.9	2.439	6.945
415.00	9.9153	9.0649	1.6801	1293.1	2.410	7.165
420.00	9.6186	11.1105	2.0716	1608.5	2.381	7.383
425.00	9.2516	13.5942	2.5497	1993.7	2.353	7.598
430.00	8.7983	16.5687	3.1259	2457.9	2.326	7.807
435.00	8.2414	20.0591	3.8063	3006.2	2.299	8.008
440.00	7.5711	24.1145	4.6021	3647.3	2.273	8.202
445.00	6.7653	28.8110	5.5295	4394.6	2.247	8.388
450.00	5.8101	34.1428	6.5895	5248.6	2.222	8.566
$\ln(p/Pa) = 25.3 - 7543.2/T$		$r^2 = 0.9999$	$\sigma_a = 0.06$	$\sigma_b = 23.5$	$\Delta_i^g H_m(425.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 62.7 \pm 0.2$	
$\ln(p/Pa) = 25.2 - 7486.4/T$		$r^2 = 0.9994$	$\sigma_a = 0.14$	$\sigma_b = 60.7$	$\Delta_i^g H_m(425.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 62.2 \pm 0.5$	
$\ln(p/Pa) = 25.5 - 7594.7/T$		$r^2 = 0.9996$	$\sigma_a = 0.12$	$\sigma_b = 52.6$	$\Delta_i^g H_m(425.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 63.1 \pm 0.4$	

**Promedio pesado:  $\langle \Delta_i^g H_m(4NBAL, 425.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 62.7 \pm 0.3$**

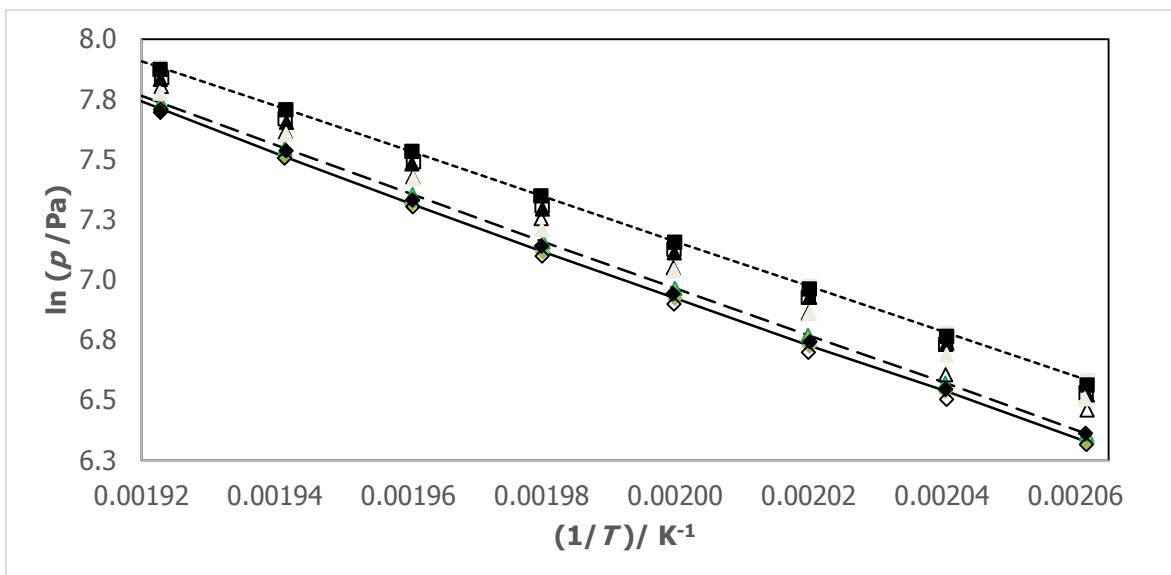
<sup>a</sup>Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/Pa = 80570.5\nu - 60.6$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 2.827 \times 10^{-5} m^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 151.12 g \cdot mol^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 K$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_\mu^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.



**Figura 55.** Presión de vapor en función de la temperatura, determinada de experimentos termogravimétricos en fase líquida de cada nitrobenzaldehído. Para 2NBAL [ $\diamond$  Experimento 1,  $\blacklozenge$  Experimento 2,  $\blacklozenge$  Experimento 3]. Para 3NBAL [ $\square$  Experimento 1,  $\blacksquare$  Experimento 2,  $\blacksquare$  Experimento 3]. Para 4NBAL [ $\triangle$  Experimento 1,  $\blacktriangle$  Experimento 2,  $\blacktriangle$  Experimento 3]. Las líneas de tendencia son: — 2NBAL; - - - 3NBAL; - - - 4NBAL.



**Figura 56.** Presión de vapor en función de la temperatura, determinada de experimentos termogravimétricos en fase líquida de cada metilbenzamida. Para 2MBA [ $\square$  Experimento 1,  $\square$  Experimento 2,  $\square$  Experimento 3,  $\blacksquare$  Experimento 4]. Para 3MBA [ $\triangle$  Experimento 1,  $\blacktriangle$  Experimento 2,  $\blacktriangle$  Experimento 3,  $\blacktriangle$  Experimento 4]. Para 4MBA [ $\circ$  Experimento 1,  $\circ$  Experimento 2,  $\circ$  Experimento 3,  $\circ$  Experimento 4]. Las líneas de tendencia son: — 2MBA; - - 3MBA; - - - 4MBA.



**Figura 57.** Presión de vapor en función de la temperatura, determinada de experimentos termogravimétricos en fase líquida de cada nitrobenzamida. Para 2NBA [ $\diamond$  Experimento 1,  $\blacklozenge$  Experimento 2,  $\blacklozenge$  Experimento 3]. Para 3NBA [ $\square$  Experimento 1,  $\blacksquare$  Experimento 2,  $\blacksquare$  Experimento 3]. Para 4NBA [ $\triangle$  Experimento 1,  $\blacktriangle$  Experimento 2,  $\blacktriangle$  Experimento 3,  $\blacktriangle$  Experimento 4]. Las líneas de tendencia son: — 2NBA; - - - 3NBA; - · - 4NBA.

#### 4.3.4 Corrección de la entalpía de cambio de fase a $T = 298.15$ K

Las correcciones de la temperatura de fusión y la entalpía de vaporización a una temperatura de referencia  $T = 298.15$  K, se realizaron con las ecuaciones 50 y 51 sugeridas por Chickos y colaboradores [117].

$$\Delta_S^l H_m^o(298.15 \text{ K}) = \Delta_S^l H_m^o(T_{\text{fus}}) + 0.0544 (298.15 - T_{\text{fus}}) \quad (50)$$

$$\Delta_l^g H_m^o(298.15 \text{ K}) = \Delta_l^g H_m^o(T_{\text{fus}}) + 0.0642 (T_{\text{fus}} - 298.15) \quad (51)$$

Después de realizar las correcciones de temperatura, se calculó la entalpía de sublimación para cada uno de los compuestos de estudio con la ecuación 52, los valores se muestran en las tablas 46, 47 y 48. Los valores promedio tienen asociados una incertidumbre expandida calculada como  $\pm t\sigma$  donde  $\sigma$  es la desviación estándar y  $t$  es el coeficiente Student para un nivel de confianza del 0.90 [116].

$$\Delta_s^g H_m^o(298.15 \text{ K}) = \Delta_s^l H_m^o(298.15 \text{ K}) + \Delta_l^g H_m^o(298.15 \text{ K}) \quad (52)$$

El valor de la entalpía de sublimación nos da una idea de las interacciones intermoleculares presentes en una estructura cristalina. De acuerdo a la estructura molecular, las nitrobenzamidias de estudio tienen un grupo amida, la cual puede formar enlaces intermoleculares por puente de hidrógeno. En el caso de la estructura cristalina monoclinica de 2-nitrobenzamidia hay dos interacciones por puente de hidrógeno N-H $\cdots$ O=C, el primero forma un dímero a través del centro de simetría el cual mide 0.294 nm, el segundo vincula los dímeros para formar una cadena extendida a lo largo del eje c. Para la 3-nitrobenzamidia, benzamidia y 3-metilbenzamidia el comportamiento es similar. La estructura monoclinica para la 4-nitrobenzamidia se genera por dos enlaces N-H $\cdots$ O=C que miden 0.203 nm, los cuales unen un par de moléculas. Adicionalmente, existen dos enlaces de por puente de hidrógeno del tipo N-H $\cdots$ O-N que miden 0.234. Esto provoca que la 4NBA sea el segundo isómero con mayor energía de cohesión en su estructura cristalina.

Finalmente, los valores mostrados en la tabla 46 indican que el compuesto 2-nitrobenzamidia (2NBA) es el que presenta una mayor energía intermolecular en su estructura cristalina con respecto a sus isómeros estructurales.

**Tabla 46.** Resultados de la temperatura de fusión, entalpía de vaporización y entalpía de sublimación de las nitrobenzamidias de estudio.

Compuesto	$\Delta_s^l H_m^o(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_l^g H_m^o(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_s^g H_m^o(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>
2NBA	19.6 ± 0.3	98.3 ± 2.4	117.9 ± 2.4
3NBA	18.2 ± 0.6	90.5 ± 1.5	108.8 ± 1.6
4NBA	20.6 ± 0.3	93.7 ± 1.5	114.2 ± 1.5

De los valores de la tabla 47 se puede observar que el compuesto 2NBAL tiene una mayor energía intermolecular con respecto a sus isómeros estructurales. Como se mencionó anteriormente el 2NBAL podría formar un puente de hidrógeno intramolecular que estaría provocando que la energía de cohesión sea más fuerte en este compuesto. Además se observa que la energía intermolecular disminuye conforme el grupo nitro se aleja del aldehído, lo que hace suponer que la interacción intramolecular es débil cuando el grupo nitro está en la posición 3 y la interacción desaparece cuando el grupo nitro se encuentra en la posición 4. Este comportamiento coincide con los valores de temperatura de fusión obtenidos por calorimetría diferencial de barrido.



**Tabla 47.** Resultados de la temperatura de fusión, entalpía de vaporización y entalpía de sublimación de los nitrobenzaldeídos de estudio.

	$\Delta_s^l H_m^o(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_l^g H_m^o(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_s^g H_m^o(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>
2NBAL	18.9 ± 0.2	73.6 ± 2.1	92.5 ± 2.1
3NBAL	18.8 ± 0.3	71.7 ± 1.5	90.5 ± 1.5
4NBAL	17.7 ± 0.3	70.9 ± 0.9	88.6 ± 0.9

Los resultados de entalpía de sublimación de las metilbenzamidias muestran que existe una mayor energía intermolecular en el compuesto 4-metilbenzamida. Como se mencionó anteriormente, estos isómeros pueden formar dos enlaces de hidrógeno intermolecular (N–H·····O) que participan en el arreglo cristalino. De los valores de la tabla 48, se observa que el grupo metilo no participa en las interacciones de puente de hidrógeno dentro de la estructura cristalina. Lo que hace suponer que existe menor impedimento estérico entre la amida y el grupo metilo, razón por la cual, existe una mayor energía de cohesión de dicho compuesto en relación a sus isómeros estructurales. Este comportamiento coincide con los valores obtenidos de temperatura de fusión por calorimetría diferencial de barrido.

**Tabla 48.** Resultados de la temperatura de fusión, entalpía de vaporización y entalpía de sublimación de las metilbenzamidias de estudio.

Compuesto	$\Delta_s^l H_m^o(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_l^g H_m^o(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_s^g H_m^o(298.15 \text{ K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>
2MBA	15.6 ± 0.3	81.2 ± 2.9	96.8 ± 3.0
3MBA	16.5 ± 0.3	87.7 ± 1.3	104.2 ± 1.3
4MBA	19.8 ± 0.3	87.4 ± 2.4	107.2 ± 2.4

#### 4.4 Determinación de la entalpía de formación en fase gaseosa a $T$

**=298.15 K**

Después de obtener las entalpías de sublimación de los compuestos de estudio, se calculó la entalpía de formación en fase gaseosa con la ecuación 53.

$$\Delta_f H_m^o(g, 298.15 \text{ K}) = \Delta_s^g H_m^o(298.15 \text{ K}) + \Delta_f H_m^o(s, 298.15 \text{ K}) \quad (53)$$

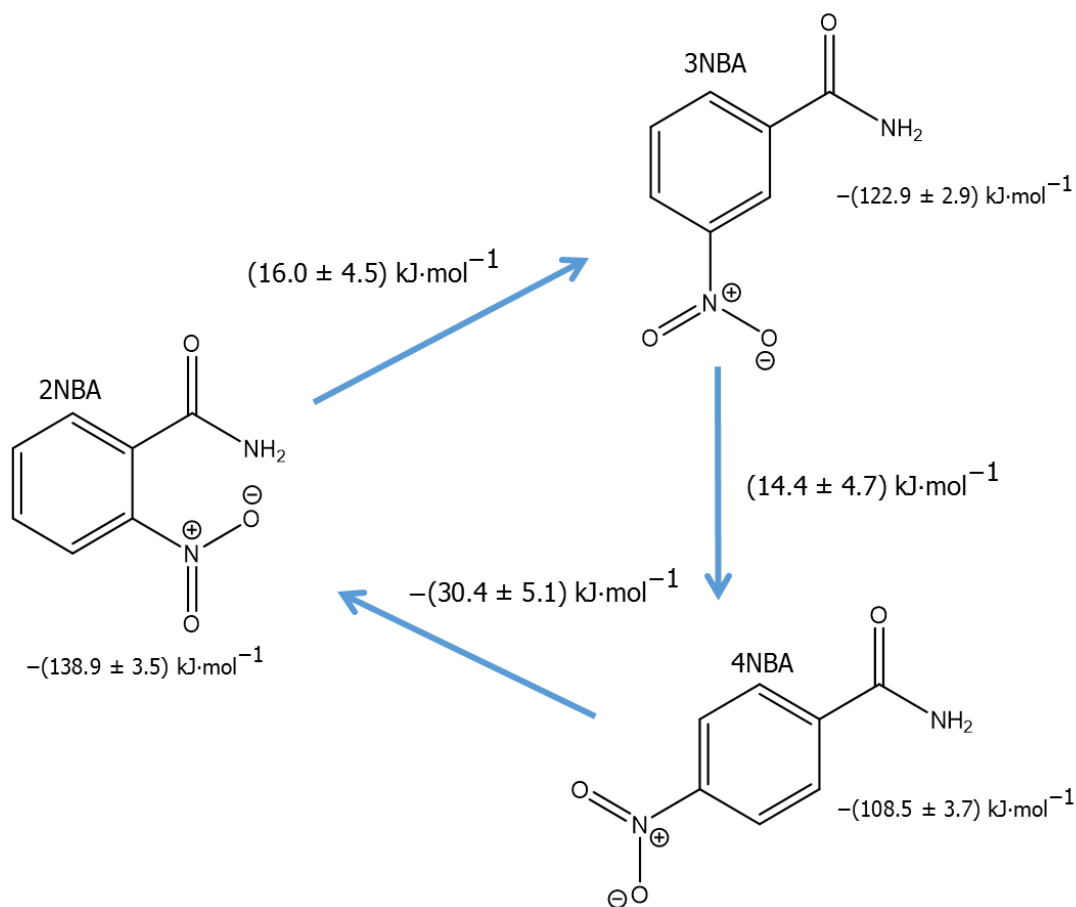
En fase gaseosa, la energía que tienen las moléculas corresponde solo a su estructura, es decir al efecto intrínseco de la estructura molecular y no al medio. Cuando se tienen

isómeros estructurales, es posible asignar un criterio de estabilidad relativa que relacione las interacciones presentes en una estructura molecular provocados por la molécula misma con la energía de formación. Cuando un compuesto tiene la energía de formación más pequeña o negativa, significa que el compuesto presenta una mayor estabilidad relativa con respecto a sus isómeros estructurales. Los resultados de entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa de los compuestos de estudio se muestran en las tablas 49, 50 y 51.

Para las nitrobenzamidias de estudio se puede observar que el isómero 2NBA tiene una mayor estabilidad relativa con respecto a sus isómeros estructurales. De la estructura molecular se puede observar que este isómero de la benzamida tiene un grupo nitro en la posición 2 del anillo aromático. Debido a la distancia corta entre la amida y el grupo nitro, es posible la formación de una interacción intramolecular por puente de hidrógeno (N – H···O–N) muy estable entre un hidrógeno de la amida y el oxígeno del grupo nitro. En el isómero de la 3-nitrobenzamida, la distancia entre la amida y el grupo nitro se incrementa, provocando que la estabilidad relativa disminuya con respecto al isómero 2NBA. Para 4-nitrobenzamida, la distancia se incrementa considerablemente ya que el grupo nitro se encuentra al lado opuesto de la amida provocando que la interacción intramolecular desaparezca. Es interesante notar que la entalpía de isomerización de 2NBA a 3NBA y de 3NBA a 4NBA tiene un valor cercano a 15 kJ·mol<sup>-1</sup>. Este valor de entalpía corresponde a una interacción por puente de hidrógeno. El comportamiento obtenido de las nitrobenzamidias de estudio en fase gaseosa es completamente opuesto al previsto, si la estabilidad relativa estuviera gobernada por el impedimento estérico entre la amida y el grupo nitro. Los valores obtenidos de entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa sugieren que la estabilidad entálpica de estas estructuras moleculares se encuentra gobernado por el enlace de hidrógeno, en lugar de una repulsión estérica, entre los grupos amida y nitro. Las diferencias entálpicas en fase gaseosa de los isómeros de la nitrobenzamida se muestran en la figura 58.

**Tabla 49.** Resultados de entalpía de sublimación, entalpía de formación en fase cristalina y entalpía de formación en fase gaseosa para cada nitrobenzamida de estudio.

	$\Delta_s H_m^o$ (298.15 K)	$\Delta_f H_m^o(s, 298.15 K)$	$\Delta_f H_m^o(g, 298.15 K)$
	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>	kJ·mol <sup>-1</sup>
2NBA	117.9 ± 2.4	-256.8 ± 2.6	-138.9 ± 3.5
3NBA	108.8 ± 1.6	-231.7 ± 2.4	-122.9 ± 2.9
4NBA	114.2 ± 1.5	-222.7 ± 3.4	-108.5 ± 3.7

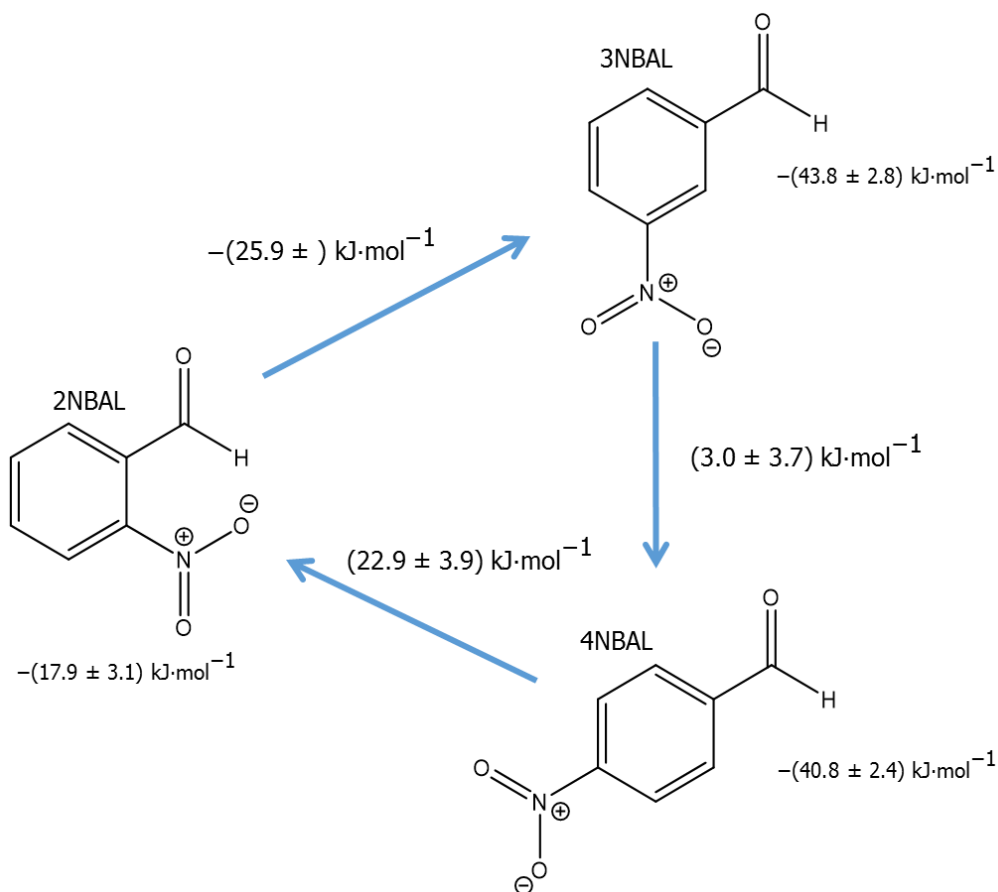


**Figura 58.** Diferencias entálpicas en fase gaseosa de nitrobenzamidias.

Como se mencionó anteriormente, para el isómero 2-nitrobenzaldehído, es posible una interacción intramolecular entre el hidrógeno del aldehído y el oxígeno del grupo nitro ubicado en la posición orto [110-115]. La posible interacción, no se ha establecido con seguridad, pero se ha ido esclareciendo, gracias a los trabajos realizados por diferentes autores [118-120]. De acuerdo con los valores de entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa mostrados en la tabla 43, donde las interacciones intermoleculares fueron despreciadas, no existe la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno del aldehído y el oxígeno del grupo nitro. En esta familia de compuestos se observa que el isómero que presenta una mayor estabilidad relativa es el 3-nitrobenzaldehído, le sigue el 4-nitrobenzaldehído, y finalmente el 2-nitrobenzaldehído. Este comportamiento se ha observado en los valores reportados por Khrapkovskii *et al.* [121]. Las diferencias entálpicas en fase gaseosa de los isómeros del nitrobenzaldehído se muestran en la figura 59.

**Tabla 50.** Resultados de entalpía de sublimación, entalpía de formación en fase cristalina y entalpía de formación en fase gaseosa para cada nitrobenzaldeído de estudio.

	$\Delta_g H_m^0$ (298.15 K)	$\Delta_f H_m^0(s, 298.15 K)$	$\Delta_f H_m^0(g, 298.15 K)$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2NBAL	$92.5 \pm 2.1$	$-110.5 \pm 2.3$	$-17.9 \pm 3.1$
3NBAL	$90.5 \pm 1.5$	$-134.3 \pm 2.4$	$-43.8 \pm 2.8$
4NBAL	$88.6 \pm 0.9$	$-129.3 \pm 2.3$	$-40.8 \pm 2.4$



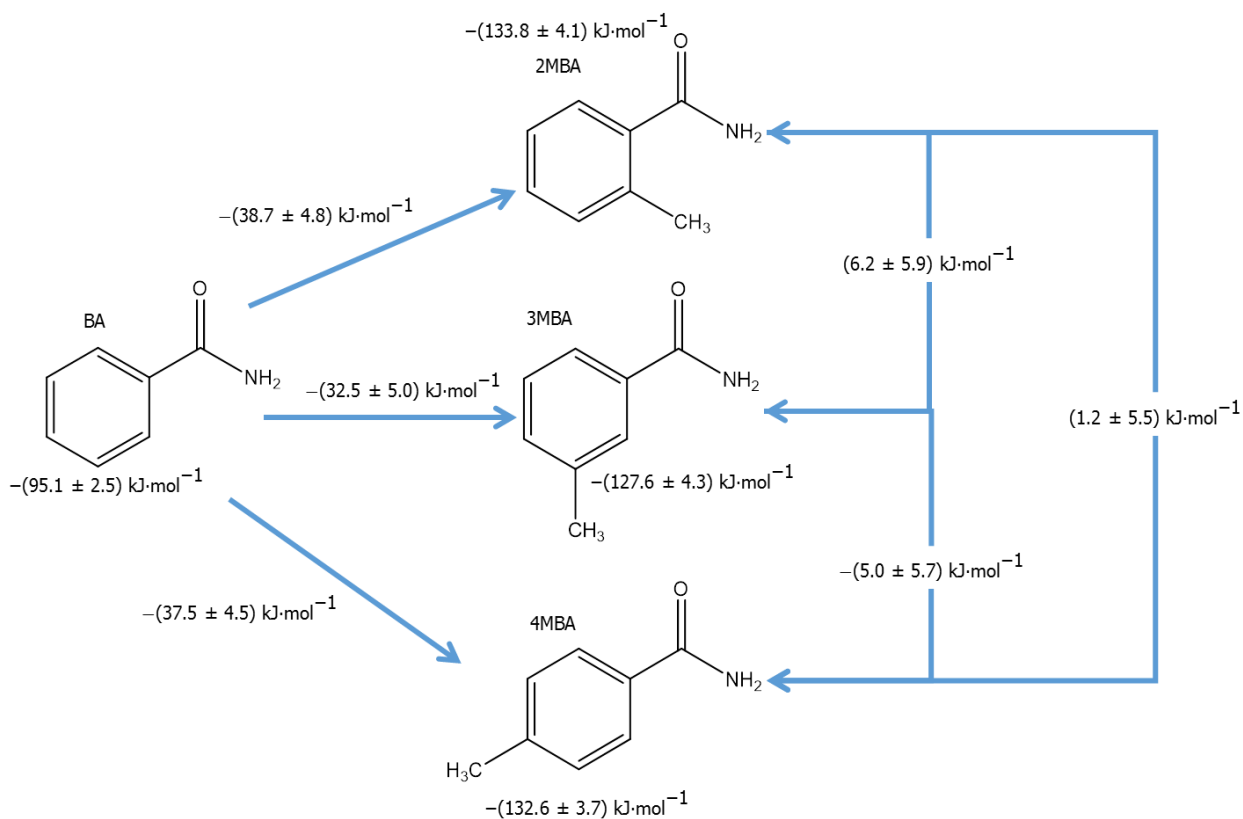
**Figura 59.** Diferencias entálpicas en fase gaseosa de nitrobenzaldeídos.

Los resultados experimentales de metilbenzamidias se muestran en la tabla 51. Como se puede observar, en fase gaseosa, el isómero 2MBA es el que tiene una menor entalpía de formación molar estándar, esto sugiere una mayor estabilidad relativa con respecto a sus isómeros estructurales. Estos isómeros tienen un grupo metilo en las posiciones 2, 3 y 4 del anillo aromático. El grupo metilo es una estructura molecular muy voluminosa, por lo que, se esperaría que entre más cerca se encuentre de la amida exista una repulsión estérica. Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que esto no ocurre. Sin embargo, al revisar en la literatura se encontró que el grupo metilo presenta una repulsión estérica con la amida y que entre más se aleja el grupo metilo de la amida, el isómero es

más estable. Al revisar los datos reportados, se encontró que los valores de entalpía de formación molar estándar coinciden con los valores obtenidos en este trabajo. La diferencia radica principalmente en los cambios de fase. Las entalpías de cambio de fase reportadas se obtuvieron con el método de efusión de Knudsen; mientras que los determinados en este trabajo se obtuvieron por termogravimetría. Hasta el momento seguimos trabajando para entender mejor comportamiento de las metilbenzamidias. Las diferencias entálpicas en fase gaseosa de los isómeros de la metilbenzamidia se muestran en la figura 60.

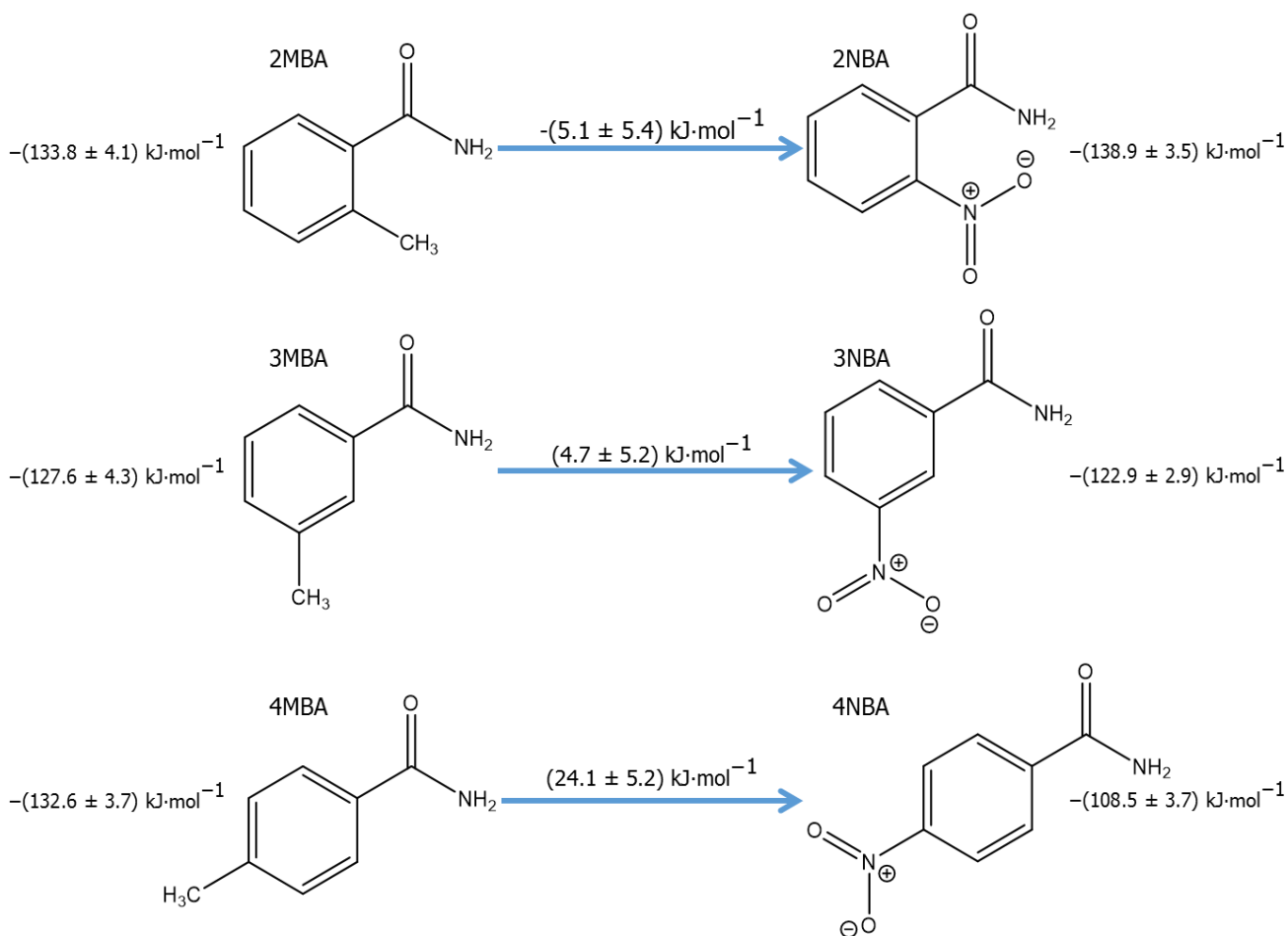
**Tabla 51.** Resultados de entalpía de sublimación, entalpía de formación en fase cristalina y entalpía de formación en fase gaseosa para cada metilbenzamidia de estudio.

	$\Delta_s^g H_m^0$ (298.15 K)	$\Delta_f H_m^0(s, 298.15 K)$	$\Delta_f H_m^0(g, 298.15 K)$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2MBA	$96.8 \pm 3.0$	$-230.6 \pm 2.9$	$-133.8 \pm 4.1$
3MBA	$104.2 \pm 1.3$	$-231.8 \pm 4.1$	$-127.6 \pm 4.3$
4MBA	$107.2 \pm 2.4$	$-239.8 \pm 2.8$	$-132.6 \pm 3.7$



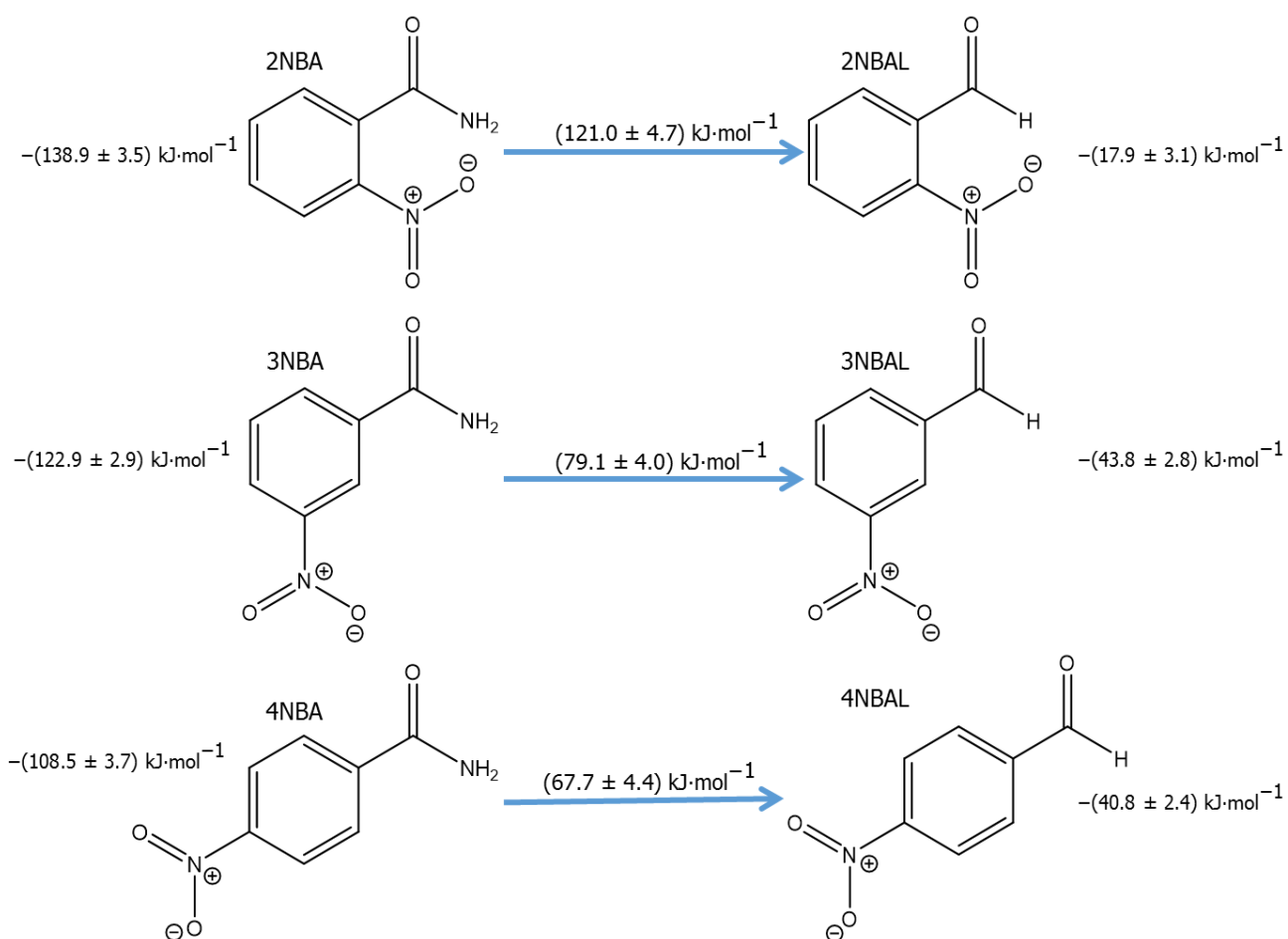
**Figura 60.** Diferencias entálpicas en fase gaseosa de metilbenzamidias.

En este trabajo, también se realizó la comparación energética entre familias de compuestos, cuando se cambia un grupo funcional. De las benzamidas se puede establecer la diferencia energética cuando se cambia un grupo metilo por un grupo nitro en la misma posición del anillo aromático. Las diferencias energéticas de los derivados de la benzamida se muestran en la figura 61. De la figura se puede observar que cuando se sustituye un grupo metilo que está en la posición 2, por un grupo nitro en la misma posición, hay un incremento en la estabilidad del compuesto. Este efecto estabilizante no se observa cuando se cambia el grupo metilo por un grupo nitro en las posiciones 3 y 4, posiblemente porque en la posición 2 existe la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre la amida y el grupo nitro que causa la estabilización, la cual disminuye cuando se alejan entre si los dos grupos.



**Figura 61.** Variación entálpica en fase gaseosa al cambiar un grupo metilo por un grupo nitro en la benzamida.

Las dos familias que tienen un grupo nitro también son comparadas energéticamente. Como se observa en la figura 62, existe un cambio de una amida por un aldehído en las posiciones 2, 3 y 4. Al cambiar la amida ubicada en la posición 2 por un aldehído se observa una disminución en la estabilidad de la molécula. La posición 2 resulta interesante ya que en los dos compuestos podrían formar una interacción por puente de hidrógeno intramolecular entre el oxígeno del grupo nitro y el hidrógeno de la amida o del aldehído, respectivamente. De acuerdo a los valores obtenidos, el 2NBA si podría formar una interacción por puente de hidrógeno y en el aldehído no.



**Figura 62.** Variación entálpica en fase gaseosa al cambiar un grupo amida por un grupo aldehído en los nitrobenenos.

## CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido muestran que de las tres familias de estudio, los isómeros de la nitrobenzamida son los compuestos que presentan una mayor temperatura y entalpía de fusión y por consiguiente tienen una mayor energía de cohesión en su estructura cristalina.
- De los isómeros de la nitrobenzamida, la 4-nitrobenzamida tiene una mayor temperatura y entalpía de fusión, debido principalmente a que tiene dos enlaces de hidrógeno adicionales entre la amida y el grupo nitro.
- De los isómeros de la metilbenzamida, la 4-metilbenzamida tiene la mayor temperatura de fusión y entalpía de fusión. Esto se atribuye a que el grupo metilo se encuentra del lado opuesto de la amida, provocando que no exista impedimento estérico entre los grupos. Al no existir impedimento estérico el grupo metilo no participa en la red cristalina.
- De los isómeros del benzaldehído, el 4-nitrobenzaldehído tiene la mayor temperatura de fusión y entalpía de fusión. Debido a un mejor empaquetamiento en la estructura cristalina y por lo tanto una mayor energía de cohesión.
- De los isómeros del benzaldehído, el 2-nitrobenzaldehído tiene la menor temperatura de fusión y entalpía de fusión, lo que podría deberse a que en ese isómero es posible la formación de un puente de hidrógeno intramolecular que podría estar afectando a la red cristalina.
- De todos los compuestos, las nitrobenzamidias son los que tienen una mayor capacidad calorífica, lo que indica que son los compuestos que necesitan mayor energía para incrementar su temperatura.
- Los valores de entalpía de formación para isómeros de la nitrobenzamida muestran que la 2NBA es el que libera una mayor energía en su reacción de formación, lo que se le atribuye a una interacción de puente de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno de la amida y el oxígeno del grupo nitro.
- De los isómeros del nitrobenzaldehído, el 3-nitrobenzaldehído tiene la entalpía de formación molar estándar más negativa y por lo tanto es el más estable.
- A pesar de que en el 2-nitrobenzaldehído podría existir la presencia de una interacción de puente de hidrógeno intramolecular, los valores de entalpía de formación sugieren que esta interacción no se forma.
- De los resultados de metilbenzamidias, la 4-metilbenzamida es el isómero que tiene una mayor estabilidad relativa con respecto a sus isómeros.



- El compuesto 4-nitrobenzamida tiene una entalpía de sublimación más grande, debido a que presenta las interacciones intermoleculares más intensas en la fase cristalina.
- Con los valores de entalpía de sublimación se puede observar que el isómero 2-nitrobenzaldehído tiene una mayor energía intermolecular en el arreglo cristalino, debido posiblemente a una interacción por puente de hidrógeno intramolecular.
- De las metilbenzamidias, la 4-metilbenzamida tiene la mayor entalpía de sublimación, debido a que no existe impedimento estérico entre los grupos que forman la estructura cristalina.
- Los resultados de entalpía de formación en fase gaseosa de nitrobenzamidias sugieren que la 4-nitrobenzamida es el isómero más estable, debido a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular. La variación del grupo nitro de la posición 2 a la posición 3 es de aproximadamente  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La estabilidad relativa disminuye conforme el grupo nitro se aleja de la amida.
- El isómero 2-nitrobenzaldehído presenta una menor estabilidad relativa, contrario al valor esperado. De acuerdo a la estructura molecular se esperaba que existiera una interacción por puente de hidrógeno intramolecular que le diera estabilidad a la estructura.
- El comportamiento de los nitrobenzaldehídos es similar a valores reportados en la literatura determinados por cálculos mecanocuánticos.
- Los resultados para metilbenzamidias sugieren que la 2-metilbenzamida tiene la mayor estabilidad relativa. Este comportamiento no coincide con los valores reportados.
- La diferencia con los valores reportados en la literatura de metilbenzamidias radica en la determinación de la entalpía de sublimación. En este trabajo se utilizó termogravimetría y en el valor reportado Knudsen.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, Matthew Sands, The Feynman Lectures on Physics: Mainly Mechanics, Radiation, and Heat. The new millennium Edition, vol. 1, New York 1977.
- [2] J. D. Cox, G. Pilcher. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. Chapman and Hall: London (1970).
- [3] J. B. Padley, R. D. Naylor, S. P. Kirby. Thermochem. Data of Organic Compounds. 2da edition. Chapman and Hall: London (1986).
- [4] Lee D. Hansen, Roger M. Hart, *Thermochimica Acta* 417 (2004) 257–273.
- [5] R. C. Jagessar, D. Rampersaud, *New York Science Journal* 1 (2008) 22-26.
- [6] Smithkline Beecham Laboratoires Pharmaceutique PA/a/1997/003112.
- [7] AstraZeneca AB PA/a/2001/002385.
- [8] P. E. Nielsen, C. Jeppesen, M. Egholm, O. Buchardt, *Biochemistry* 27 (1988) 6338–6343.
- [9] W. D. Flitter, W. A. Garland, A. L. Wilcox, R. E. Paylor, Centaur Pharmaceuticals, Inc. PCT/US96/04538.
- [10] K. H. Huang, et al. *J. Med. Chem.* 52 (2009) 4288-4305.
- [11] W. H. Gotlieb, et al. *Gyn. Onc.* 115 (2009) 193-198.
- [12] Y. Wang, W. Tam, S. H. Stevenson, R. A. Clement, J. Calabrese, *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 136-141.
- [13] C. I. Sainz-Díaz, J. Santaolalla, (1990) ES Patent 9002073.
- [14] C. I. Sainz-Díaz, J. Santaolalla, (1990) ES Patent 9002048.
- [15] Elmar Steingruber, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 19 (2004) 55-63.
- [16] Helmut Schmidt, *Chemie in unserer Zeit* 31 (1997) 121–128.
- [17] Adolf Baeyer, Viggo Drewsen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 15 (1882) 2856-2864.
- [18] P. Pfeiffer, E. Kramer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46 (1913) 3655-3662.
- [19] D.J. Williams, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 23 (1984) 690-703.
- [20] K. A. Parker, C. A. Coburn, *J. Org. Chem.* 57 (1992) 97–100.
- [21] C. Comninellis, E. Plattner, P. Javet, *J. Appl. Electrochem.* 9 (1979) 753-755.
- [22] B. K. Singh, H. K. Rajour, A. Prakash, *Spectrochim. Acta Part A* 94 (2012) 143-151.

- [23] R. Salghi, M. Errami, B. Hammouti, L. Bazzi, in Margarfita Stoytcheva (Ed), *Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis*, 2011 (Chapter 5).
- [24] P. Šebej, T. Šolomek, L. Hroudná, P. Brancová. P. Klán, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 8647-8658.
- [25] C. Chen, J. Lu, Q. Yao, US2014329909-A1.
- [26] Y. Pan, L. Zhang, H. Zhai, University Guangdong Pharmaceutical CN103115953-A.
- [27] C. Chen, J. Lu, Q. Yao, Baylor College Medicine US8895626-B1.
- [28] J. P. Knowles, L. D. Elliott, K. I. Booker-Milburn, *Beilstein J. Org. Chem.* 8 (2012) 2025–2052.
- [29] G. Ciamician, P. Silber *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34 (1901) 2040-2046.
- [30] C. I. Sainz-Diaz, A. Hernandez-Laguna, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1999) 1489-1495.
- [31] J. Santaolalla, C. I. Sainz-Díaz, (1992) ES Patent 9200365.
- [32] C. I. Sainz-Diaz, *Monatsch. Chem.* 133 (2002) 9-22.
- [33] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: an introduction for practitioners*, 2nd rev, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2003.
- [34] A. J. Barnard Jr., E. F. Joy, K. Little, J. D. Brooks, *Talanta* 17 (1970) 785-799.
- [35] A. P. Gray, *Thermal analysis newsletter no. 5*. Analytical Division Perkin–Elmer Corp., Norwalk. 1966.
- [36] ASTM E 928, *Standard test method for purity by differential scanning calorimetry* 2014.
- [37] M. E. Brown, *J. Chem. Education* 56 (1979) 310-313.
- [38] E. E. Marti, *Thermochimica Acta* 5 (1972) 173-220
- [39] A. N. Martin, J. Swarbrick, A. Camarata, *Physical Pharmacy*, 2nd Edn; Lea and Febiger, Philadelphia, 1973.
- [40] Vikram Kestens, Gert Roebben, Thomas Linsinger, *Accred. Qual. Assur.* 15 (2010) 269-281.
- [41] G. Vallebona, *Journal of Thermal Anal.* 34 (1988) 1101–1112.
- [42] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 28 (1909) 75-130.
- [43] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 28 (1909) 999-1016.

- [44] M. Knudsen, *Ann. Phys.* 29 (1909) 179-193.
- [45] M. Knudsen, *Kinetic Theory of Gases, Some Modern Aspects*, 2<sup>nd</sup> ed.; Methuen Monographs of Physical Subjects; Methuen: London, 1946.
- [46] P. Clausing, *Ann. Phys.* 12 (1932) 961-989.
- [47] Miguel A. García Castro, et al., *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 3820-3826.
- [48] Adrián Eduardo Medina Favela. Implementación de metodologías para la determinación de entalpías de sublimación y de vaporización. Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla 2007.
- [49] H. D. Young, *University Physics*, 7th ed., Addison - Wesley, Reading, MA, 1992, Table 15 - 5.
- [50] I. Langmuir, *Phys. Rev.* 2 (1913) 329–342.
- [51] I. Langmuir, *Phenomena, Atoms and Molecules*, Philosophical Library, Inc., New York, 1950.
- [52] S.F. Wright, D. Dollimore, J.G. Dunn, K. Alexander, *Thermochim. Acta* 421 (2004) 25-30.
- [53] P. Phang, D. Dollimore, S.J. Evans, *Thermochim. Acta* 392–393 (2002) 119–125.
- [54] N. Pieterse, W.W. Focke, *Thermochim. Acta* 406 (2003) 191–198.
- [55] D.M. Price, *Thermochim. Acta* 367–368 (2001) 253–262.
- [56] H. Luo, G.A. Baker, S. Dai, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 10077–10081.
- [57] D.M. Price, M. Hawkins, *Thermochim. Acta* 315 (1998) 19–24.
- [58] D. Dollimore, *Thermochim. Acta* 340 (1999) 19–29.
- [59] J.P. Elder, *J. Therm. Anal.* 49 (1997) 897–905.
- [60] K. Chatterjee, D. Dollimore, K.S. Alexander, *J. Therm. Anal.* 63 (2001) 629–639.
- [61] P. Phang, D. Dollimore, *Proc. NATAS Ann. Conf. Therm. Anal. Appl.* 27 (1999) 598–601.
- [62] P. Phang, D. Dollimore, S. Evans, *Proc. NATAS Ann. Conf. Therm. Anal. Appl.* 28 (2000) 54–59.
- [63] L. Burnham, D. Dollimore, K.S. Alexander, *Proc. NATAS Ann. Conf. Therm. Anal. Appl.* 27 (1999) 602–606.

- [64] K. Chatterjee, D. Dollimore, K.S. Alexander, *Instrum. Sci. Technol.* 29 (2001) 133–144.
- [65] D.M. Price, *J. Therm. Anal. Calorim.* 64 (2001) 315–322.
- [66] *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2nd Edition, Beuth, Berlin, 1994.
- [67] H. K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger, G. W. H. Hahne, S. M. Sarge *Thermochim Acta* 219 (1993) 333-342.
- [68] R. L. Blaine, J. E. Rose, *Proc. 33rd North American Thermal Analysis Soc. Conf.* 2004.
- [69] P.K. Gallagher, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.1, (Ed. M.E. Brown), Elsevier, Amsterdam, 1998, Ch.3.
- [70] Paul D. Garn and Ali-Asghar Alamolhoda, in: Julian F. Johnson, Philip S. Gill (Eds.), *Analytical Calorimetry*, Vol. 5, New York, 1984. 33-41.
- [71] Gallagher, P. K. and Gyorgy, E. M., *Thermochimica Acta* 109 (1986) 193-206.
- [72] J. Coops, R. S. Jessup, K. Van Nes, in: F. D. Rossini (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Interscience, New York, 1956. 27-58.
- [73] R. S. Jessup, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 29 (1942) 247.
- [74] E. J. Prosen, F. D. Rossini, *J. Research Natl. Bur. Standards* 33 (1944) 439.
- [75] R. S. Jessup, C. B. Green, *J. Research Natl. Bur. Standards* 13 (1934) 469.
- [76] ASTM, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1991).
- [77] D. A. Ditmars J, *Res. Nat. Bur. Stand.* 87 (1982) 159-163.
- [78] George T. Furukawa, Thomas B. Douglas, Robert E. McCoskey, Defoe C. Ginnings, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 57 (1956) 67-82.
- [79] David A. Ditmars and Thomas B. Douglas, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 75 A (1971) 401-420.
- [80] S. Stølen, R. Glöckner, F. Grønvold, *J. of Chem. Thermodyn.* 28 (1996) 1263.
- [81] W.D. Good, N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 102–106.
- [82] S.P. Verevkin, *J. Chem. Thermodyn.* 30 (1998) 1069–1079.
- [83] H. Flores, P. Amador, *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 1019–1024.
- [84] M.T. Vieyra-Eusebio, A. Rojas, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 5008–5018.

- [85] K. Sasse, J. Jose, J. C. Merlin, *Fluid Phase Equilibria* 42 (1988) 287-304.
- [86] N. K. Smith, R. C. Stewart, A. G. Osborn, D. W. Scott, *J. Chem. Thermodyn.* 12 (1980) 919-926.
- [87] A. G. Osborn, D. R. Douslin, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 229-231.
- [88] O. A. Nelson, C. E. Senseman, *Ind. Eng. Chem.* 14 (1922) 58-62.
- [89] F. S. Mortimer, R. V. Murphy, *Ind. Eng. Chem.* 15 (1923) 1140-1142.
- [90] R. Sabbah, An Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. P. Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres, *Termochim. Acta* 331 (1999) 93-204.
- [91] K. Fujimori, T. Tsukihara, Y. Katsube, J. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 1564–1565.
- [92] K. Nakata, *Nat. Sci. Appl. Sci.* 36 (1987) 15-22.
- [93] F.D. Rienzo, A. Domenicano, *Acta Cryst.* B33 (1977) 3854-3858.
- [94] S.S. Chissick, M.J.S. Dewar, P.M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2708-2711.
- [95] P. Grammaticakis, *Comp. Rend.* 255 (1962) 1456-1458.
- [96] C.R. Hauser, D.S. Hoffenberg, *J. Org. Chem.* 20 (1955) 1448-1453.
- [97] B.R. Penfold, J.C.B. White, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 130–135.
- [98] Y. Kato, M. Yamasaki, M. Yokota, *Memoirs of Osaka Kyoiku University III. Nat. Sci. Appl. Sci.* 27 (1979) 125-130.
- [99] S. Orii, T. Nakamura, Y. Takaki, Y. Sasada, M. Kakudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 36 (1963) 788-793.
- [100] J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 261-268.
- [101] M. E. Wieser, et al., *Pure Appl. Chem.* 85 (2013) 1047–1078.
- [102] P. Coppens, G. M. J. Schmidt, *Acta Cryst.* 17 (1964) 222-228.
- [103] Carl L. Yaws, Daniel H. Chen, *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons* (2009) 207-295. (Chapter 5).
- [104] J. A. King Jr, G. L. Bryant Jr, *Acta Cryst.* C52 (1996) 1691-1693.
- [105] E. N. Washburn, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* 10 (1933) 525-558.

- [106] Arturo Ximello, Henoc Flores, Aarón Rojas, E. Adriana Camarillo, M. Patricia Amador, *J. Chem. Thermodynamics* 79 (2014) 33-40.
- [107] J. D. Cox, D. D. Wagman, in: V.A. Medvedev (Ed.), *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere, NY, 1987.
- [108] CODATA, *Recommended Key Values for Thermodynamics*, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 903-906.
- [109] G. Olofsson G. In *Combustion Calorimetry*, S, Sunner, M. Månsson, Ed. Pergamon Press, Oxford (1979) 137–162.
- [110] S. Pinchas, *Anal. Chem.* 27 (1955) 2-6.
- [111] S. Pinchas, *Anal. Chem.* 29 (1957) 334-339.
- [112] R. West, L. S. Whatley, *Chem. Ind.* (1959) 333.
- [113] W. F. Forbes, *Can. J. Chem.* 40 (1962) 1891-1898.
- [114] P. Coppens, *Acta Cryst.* 17 (1964) 573-578.
- [115] S. Pinchas, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 1862–1865.
- [116] P. R. Bevington, D. K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 3rd edition, McGraw-Hill Higher Education, New York, 2003.
- [117] J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* 4 (1993) 271-278.
- [118] C. I. Sainz-Díaz, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 6600-6609.
- [119] V. Leyva, I. Corral, T. Schmierer, B. Heinz, F. Feixas, A. Migani, L. Blancafort, P. Gilch, L. González, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 5046-5053.
- [120] V. Leyva, I. Corral, T. Schmierer, P. Gilch, L. González, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 4269-4278.
- [121] G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, R.V. Tsyshevsky, *Comp. Theor. Chem.* 1011 (2013) 37–43.

## APÉNDICE 1

### Determinación de la pureza

La determinación de la pureza por calorimetría diferencial de barrido (DSC), se lleva a cabo utilizando la ecuación de van 't Hoff. Para aplicar la ecuación, es necesario que la impureza presente en el compuesto forme una solución ideal en la fusión, es decir un sistema eutéctico simple y además se encuentre en equilibrio termodinámico.

Para iniciar el tratamiento, se considera a la impureza como componente 2 y el solvente como componente 1. Cuando se encuentran en equilibrio termodinámico a presión constante el componente puro (1) en el sólido y en la solución (fusión) a una actividad  $a_1$ , el equilibrio se puede expresar en términos del potencial químico como sigue:

$$\mu_1^\circ(s) = \mu_1(l) \quad (1)$$

$$\mu_1^\circ(s) = \mu_1^\circ(l) + RT \ln a_1, \quad (2)$$

donde el súper índice indica que se encuentra bajo condiciones estándar. Al diferenciar la ecuación 2 se tiene:

$$d\mu_1^\circ(s)/dT = (d\mu_1^\circ(l)/dT) + R \ln a_1 + RT(d(\ln a_1)/dT) \quad (3)$$

Tomando en cuenta la siguiente expresión:

$$d\mu/dT = -\bar{S} \quad (4)$$

$$-\bar{S}_1^\circ(s) = -\bar{S}_1^\circ(l) + R \ln a_1 + RT(d(\ln a_1)/dT) \quad (5)$$

Si se despeja  $R \ln a_1$  de la ecuación 2 se tiene:

$$aR \ln a_1 = (\mu_1^\circ(s) - \mu_1^\circ(l))/T \quad (6)$$



Por lo que la ecuación 5 se puede escribir como sigue:

$$d(\ln a_1)/dT = [-(\mu_1^\circ(s) - \mu_1^\circ(l))/RT^2] - \left[ \left( \bar{S}_1^\circ(s) - \bar{S}_1^\circ(l) \right) / RT \right] \quad (7)$$

$$d(\ln a_1)/dT = \{ [\mu_1^\circ(l) + T\bar{S}_1^\circ(l)] - [\mu_1^\circ(s) + T\bar{S}_1^\circ(s)] \} / RT^2 \quad (8)$$

Si se toman en cuenta las ecuaciones 9 y 10 que se muestran a continuación, se obtiene una expresión similar a la ecuación 8, solo que en términos de la energía de Helmholtz como se observa en la ecuación 11:

$$H = G + TS \quad (9)$$

$$\bar{G}^\circ = \mu^\circ \quad (10)$$

$$d(\ln a_1)/dT = \left( \bar{H}_1^\circ(l) - \bar{H}_1^\circ(s) \right) / RT^2 = \Delta \bar{H}_{f,1}^\circ / RT^2 \quad (11)$$

Al integrar la ecuación 11 entre los límites de  $a_1 = 1$  y  $T = T_0$  hasta  $a_1 = a_1$  y  $T = T$ , y tomando en cuenta que la entalpía de fusión es independiente de la temperatura, se obtiene la ecuación 12:

$$\ln a_1 = \left( \frac{\Delta \bar{H}_{f,1}^\circ}{R} \right) \left[ \left( \frac{1}{T_0} \right) - \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad (12)$$

Ahora, si se toma en cuenta una solución ideal, donde la fracción molar es la unidad ( $a_1 = x_1$ ) se obtiene la ecuación 13:

$$\ln a_1 = \ln(1 - x_2) = \left( \frac{\Delta \bar{H}_{f,1}^\circ}{R} \right) \left[ \left( \frac{1}{T_0} \right) - \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad (13)$$

Además, debe tomarse en cuenta que para pequeños valores de  $x_2$ , se obtiene la siguiente aproximación:

$$\ln(1 - x_2) = -x_2 \quad (14)$$

Al sustituir la ecuación 14 en la ecuación 13 se obtiene la ecuación 15:

$$x_2 = \left( \frac{\Delta \bar{H}_{f,1}^\circ}{R} \right) \left[ \left( \frac{1}{T} \right) - \left( \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (15)$$

Nota: La ecuación 15 es la base para la determinación de la pureza de los compuestos de estudio, a partir del cálculo de la disminución de la temperatura de fusión.

A una temperatura  $T = T_m$ , la temperatura de fusión de la muestra impura se escribe como en 16:

$$x_2 = \left( \frac{\Delta \bar{H}_{f,1}^\circ}{R} \right) \left[ \frac{T_0 - T_m}{T_0 T_m} \right] = \left( \frac{\Delta \bar{H}_{f,1}^\circ}{R} \right) \left[ \frac{\Delta T_f}{T_0 T_m} \right] \quad (16)$$

Cuando  $\Delta T_f$  es pequeño se cumplen las siguientes condiciones:

$$T_0 \approx T_m \text{ y } T_0 \cdot T_m \approx T_0^2$$

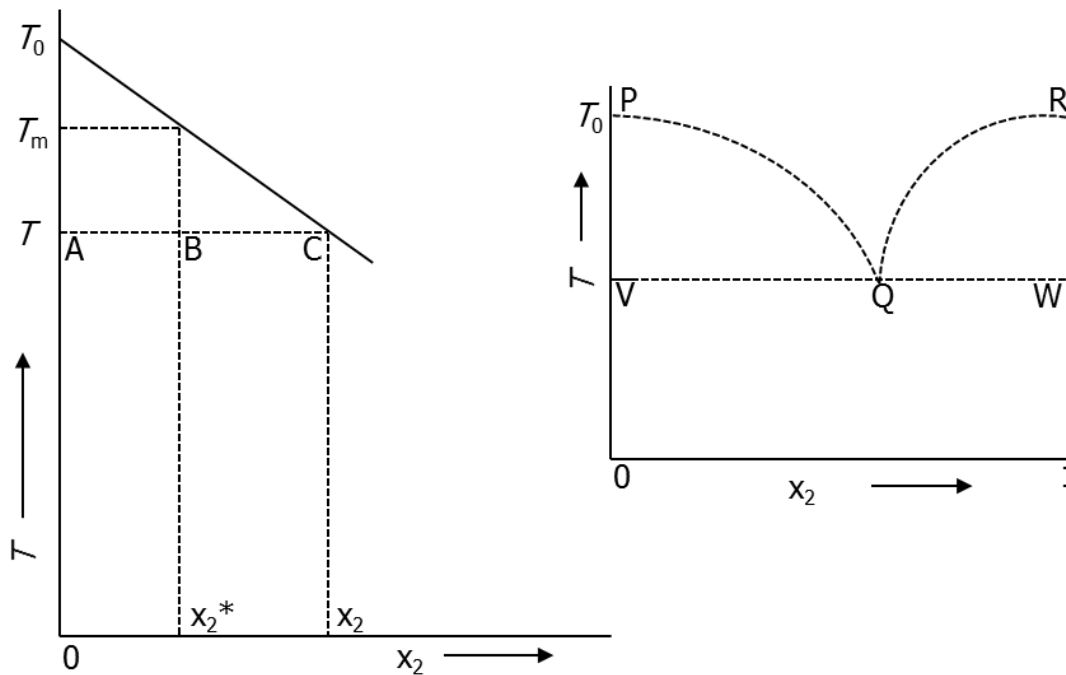
Además debe tomarse en cuenta que la fracción molar se puede expresar como se muestra en la ecuación 17, donde  $m$  es la molalidad del soluto y  $M_1$  es la masa molecular del solvente. Al sustituir las condiciones antes mencionadas y la ecuación 17 en la ecuación 16 se obtiene lo siguiente:

$$x_2 = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)} \approx \frac{m \cdot M_1}{1000} \quad (17)$$

$$\Delta T_f = \left[ \frac{(RT_0^2 M_1)}{(\Delta \bar{H}_{f,1} \cdot 1000)} \right] \cdot m = K_f \cdot m, \quad (18)$$

donde  $K_f$  es la constante crioscópica.

Solo cuando la muestra se encuentra completamente fundida, es decir a  $T \gg T_m$ , la fracción molar de la impureza en el líquido ( $x_2$ ) es la misma que la fracción molar pura ( $x_2^*$ ). A partir del diagrama de fases para un sistema eutéctico simple como el que se muestra en la figura 1, se puede observar que  $x_2^*$  es el valor mínimo que puede alcanzar  $x_2$ . A temperaturas  $T < T_m$  cuando la fracción de la muestra que se ha derretido ( $F$ ) es menor a la unidad, la composición de la muestra fundida se encuentra muy cercana a la de la eutéctica, es decir,  $x_2 > x_2^*$ . Cuando empieza la fusión, el primer líquido tiene una composición eutéctica.



**Figura 1.** Región de baja concentración (figura interna). Aplicando la regla de la palanca  $BC/AB = n_{\text{sólido}}/n_{\text{líquido}}$ . C es la composición de la masa fundida en equilibrio con el sólido puro a una temperatura  $T$ , en este diagrama  $x_2 > x_2^*$ .  $F = n_l/(n_l + n_s) = AB/(AB + BC) = AB/BC = x_2^*/x_2$ .

Si  $F$  representa a la fracción fundida a una temperatura  $T$  y se asume que existe un comportamiento lineal en la curva líquida de la figura 1 y se utiliza la ecuación 15 se obtiene lo siguiente:

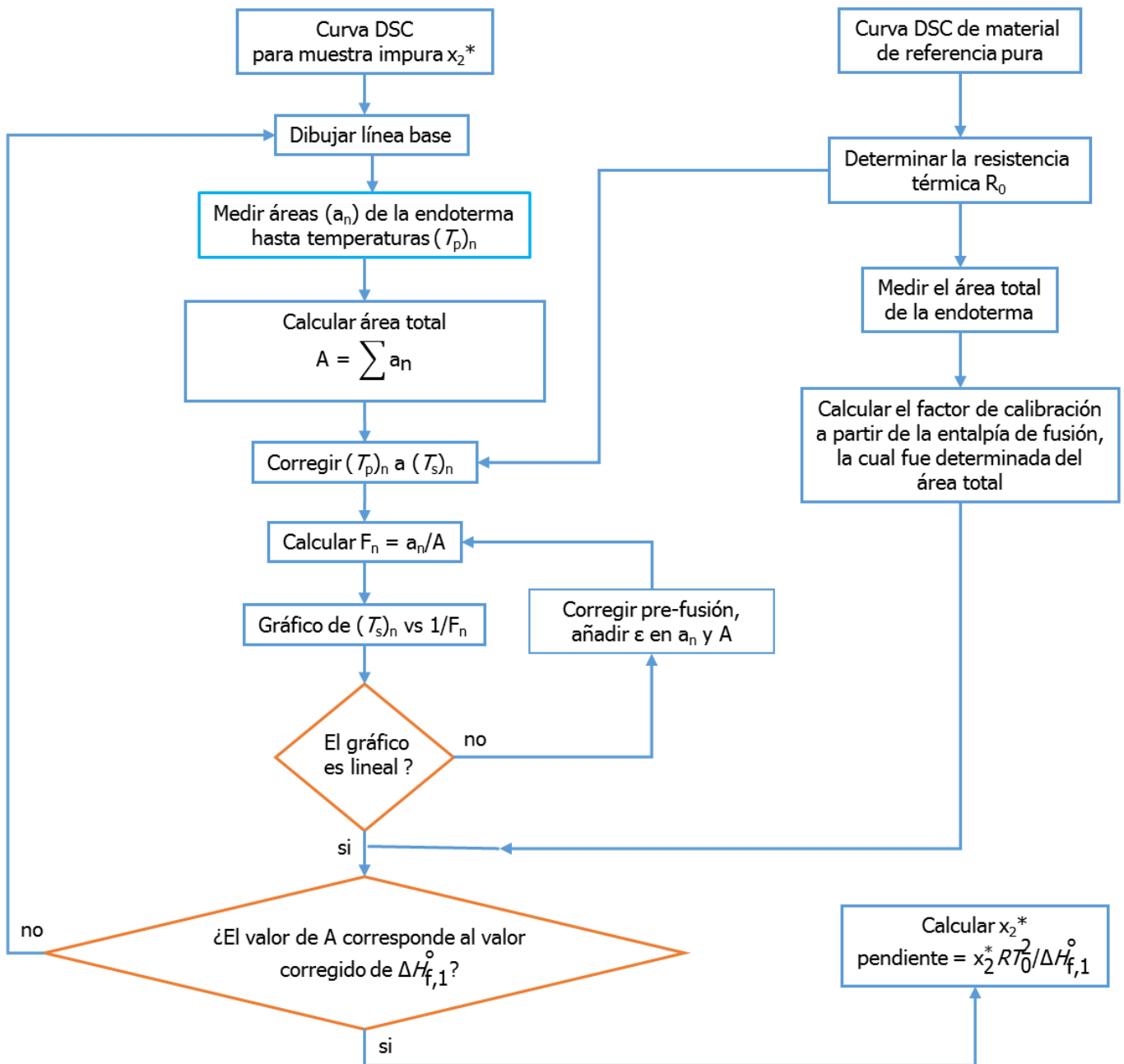
$$aF = \frac{n_l}{(n_l + n_s)} = \frac{x_2^*}{x_2} = \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T} = \frac{x_2^* R T_0^2}{[\Delta \bar{H}_{f,1}^\circ (T_0 - T)]} \quad (19)$$

Al re arreglar la ecuación 19 se obtiene lo siguiente:

$$aT = T_0 - \left[ \frac{x_2^* R T_0^2}{\Delta \bar{H}_{f,1}^\circ} \right] \left( \frac{1}{F} \right) \quad (20)$$

Si se determina la fracción fundida ( $F$ ) a varias temperaturas  $T$ , al graficar  $T$  vs  $1/F$  se obtiene una línea recta. A partir de la línea recta obtenida se puede calcular  $T_0$  de la intersección con el eje-y. Si se considera a la entalpía de fusión independiente de la temperatura, al calcular la pendiente de la línea recta se puede obtener  $x_2^*$ , a partir del cual se determina la fracción pura del compuesto de interés.

Finalmente, el procedimiento para determinar la pureza en el DSC se muestra la figura 2:



**Figura 2.** Diagrama de la determinación de la pureza por DSC.

## APÉNDICE 2

### Resultados experimentales obtenidos por termogravimetría

**Tabla 1.**<sup>a</sup> Experimentos termogravimétricos de pireno utilizados para la determinación de la constante de vaporización  $k$ , con el dispositivo SDT Q600. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de  $10.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  y una velocidad de flujo de nitrógeno de  $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

$T$ $\bar{K}$	$m$ mg	$(dm/dt)\cdot 10^9$ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	$v\cdot 10^2$ $(\text{kg}\cdot\text{K}\cdot\text{mol})^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$	$\rho$ Pa
Experimento 1				
482.07	11.4673	5.7773	0.8768	900.6
487.07	11.2757	6.9717	1.0635	1088.3
492.08	11.0441	8.4455	1.2949	1310.2
497.08	10.7657	10.1610	1.5659	1571.0
502.07	10.4319	12.1337	1.8792	1876.6
507.05	10.0338	14.4509	2.2492	2232.9
512.03	9.5613	17.1094	2.6760	2647.5
517.07	8.9916	20.3170	3.1933	3136.1
522.03	8.3298	23.8831	3.7718	3691.9
527.05	7.5396	28.0203	4.4464	4342.2
532.08	6.6135	32.7445	5.2207	5091.4
537.08	5.5351	37.9376	6.0771	5948.0
Experimento 2				
482.01	9.7032	5.6830	0.8624	898.6
487.02	9.5147	6.8974	1.0521	1086.2
492.02	9.2867	8.3239	1.2762	1307.4
497.02	9.0120	9.9982	1.5407	1567.6
502.01	8.6828	11.9613	1.8524	1872.7
507.07	8.2830	14.2725	2.2215	2234.4
512.04	7.8148	16.9547	2.6518	2648.9
517.01	7.2605	20.0222	3.1468	3129.6
522.05	6.5953	23.6111	3.7289	3694.3
527.08	5.8134	27.7037	4.3962	4345.5
532.01	4.9160	32.1246	5.1216	5080.3
537.01	3.8620	36.6638	5.8727	5935.8
Experimento 3				
482.03	10.3993	5.6916	0.8637	899.2
487.04	10.2106	6.9061	1.0535	1086.8
492.04	9.9820	8.3408	1.2788	1308.3
497.04	9.7070	10.0012	1.5412	1569.0
502.03	9.3775	11.9527	1.8511	1873.9
507.01	8.9876	13.8854	2.1611	2229.6
512.06	8.5155	17.0713	2.6701	2650.8
517.03	7.9611	20.0364	3.1491	3131.7
522.07	7.2971	23.5125	3.7134	3697.4
527.02	6.5335	27.4565	4.3568	4337.7
532.04	5.6284	31.9094	5.0874	5085.5
537.04	4.5751	36.9587	5.9201	5941.7

**Tabla 1.**<sup>a</sup> Continuación.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa
Experimento 4				
482.00	10.6372	5.7234	0.8685	898.3
487.01	10.4476	6.9537	1.0607	1085.8
492.01	10.2181	8.3874	1.2859	1307.0
497.01	9.9419	10.0683	1.5515	1567.2
502.08	9.6048	12.0756	1.8703	1877.4
507.06	9.2086	14.3695	2.2365	2233.5
512.03	8.7381	17.0457	2.6661	2648.3
517.00	8.1808	20.1104	3.1606	3128.8
522.04	7.5145	23.6493	3.7349	3693.6
527.07	6.7311	27.7326	4.4008	4344.8
532.00	5.8322	32.2374	5.1395	5079.6
537.01	4.7717	37.3155	5.9770	5935.8

Resultados de la regresión lineal que involucra 48 pares de datos  $p$  vs  $v$ , para determinar el coeficiente de vaporización  $k$ , aplicado en la medición de la presión de vapor y la entalpía de vaporización de las nitrobenzamidias y metilbenzamidias:

$$p/\text{Pa} = 98235.9v + 41.8; k = 98235.9 (\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \text{m} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$r^2 = 0.9995; \sigma_{\text{pendiente}} = 308.1 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}; \sigma_{\text{y-intercepto}} = 10.0 \text{ Pa}.$$

<sup>a</sup> La presión de vapor  $p$  se calculó a partir de la ecuación lineal  $\ln(p/\text{Pa}) = 25.235 - 8885.5(1/T)$ , derivada de los datos de la tabla 31.  $v = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra y  $M = 202.250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Incertidumbre en los datos de presión de vapor menor al 2% [84]. Los parámetros  $\sigma_{\text{y-intercepto}}$  y  $\sigma_{\text{pendiente}}$  representan la desviación estándar (incertidumbre estándar) del intercepto y de la pendiente de la gráfica  $p$  vs  $v$ .

**Tabla 2.<sup>a</sup>** Experimentos termogravimétricos de fenantreno utilizados para la determinación de la constante de vaporización  $k$ , con el dispositivo SDT Q600. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de  $10.0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  y una velocidad de flujo de nitrógeno de  $100 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt)\cdot 10^9$ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$	$v\cdot 10^2$ $(\text{kg}\cdot\text{K}\cdot\text{mol})^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$	$p$ Pa
Experimento 1				
415.00	9.7480	2.2588	0.3855	289.2
420.00	9.6724	2.8278	0.4855	366.9
425.00	9.5773	3.5207	0.6081	462.8
430.00	9.4590	4.3838	0.7616	580.7
435.00	9.3125	5.4086	0.9450	724.8
440.00	9.1322	6.6499	1.1686	900.2
445.00	8.9106	8.1623	1.4425	1112.5
450.00	8.6394	9.9427	1.7670	1368.5
455.00	8.3087	12.0856	2.1597	1675.7
460.00	7.9078	14.6007	2.6234	2042.8
465.00	7.4244	17.5479	3.1701	2479.8
470.00	6.8449	20.9584	3.8065	2997.9
475.00	6.1531	24.8324	4.5340	3609.8
480.00	5.3388	28.9271	5.3094	4329.9
Experimento 2				
415.00	10.5758	2.4851	0.4241	289.2
420.00	10.4924	3.0740	0.5278	366.9
425.00	10.3900	3.7635	0.6500	462.8
430.00	10.2643	4.6735	0.8119	580.7
435.00	10.1079	5.7166	0.9989	724.8
440.00	9.9180	6.9750	1.2257	900.2
445.00	9.6861	8.5298	1.5074	1112.5
450.00	9.4031	10.3579	1.8408	1368.5
455.00	9.0593	12.5459	2.2420	1675.7
460.00	8.6437	15.0969	2.7126	2042.8
465.00	8.1448	18.0659	3.2637	2479.8
470.00	7.5481	21.5505	3.9140	2997.9
475.00	6.8384	25.5106	4.6579	3609.8
480.00	5.9997	29.9167	5.4910	4329.9
Experimento 3				
415.00	9.8572	2.3619	0.4031	289.2
420.00	9.7785	2.9350	0.5039	366.9
425.00	9.6798	3.6467	0.6298	462.8
430.00	9.5582	4.4572	0.7743	580.7
435.00	9.4093	5.4927	0.9597	724.8
440.00	9.2265	6.7307	1.1828	900.2
445.00	9.0030	8.2180	1.4523	1112.5
450.00	8.7302	9.9920	1.7757	1368.5
455.00	8.3991	12.0901	2.1605	1675.7
460.00	7.9984	14.5621	2.6165	2042.8
465.00	7.5161	17.4604	3.1543	2479.8
470.00	6.9388	20.8241	3.7821	2997.9
475.00	6.2526	24.5951	4.4907	3609.8
480.00	5.4482	28.6571	5.2598	4329.9



**Tabla 2.**<sup>a</sup> Continuación.

Resultados de la regresión lineal que involucra 42 pares de datos  $p$  vs  $\nu$ , para determinar el coeficiente de vaporización  $k$ , aplicado en la medición de la presión de vapor y la entalpía de vaporización de los nitrobenzaldehídos:

$$p/\text{Pa} = 80570.5\nu - 60.6; k = 80570.5 (\text{kg}\cdot\text{K}\cdot\text{mol})^{1/2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1};$$

$$r^2 = 0.9986; \sigma_{\text{pendiente}} = 475.4 (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})^{1/2}; \sigma_{\text{y-intercepto}} = 12.4 \text{ Pa.}$$

<sup>a</sup> La presión de vapor  $p$  se calculó a partir de la ecuación lineal  $\ln(p/\text{Pa}) = 25.235 - 8885.5 (1/T)$ , derivada de los datos de la tabla 32.  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra y  $M = 178.2292 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Incertidumbre en los datos de presión de vapor menor al 2% [84]. Los parámetros  $\sigma_{\text{y-intercepto}}$  y  $\sigma_{\text{pendiente}}$  representan la desviación estándar (incertidumbre estándar) del intercepto y de la pendiente de la gráfica  $P$  vs  $\nu$ .

**Tabla 3.<sup>a</sup>** Datos experimentales de presiones de vapor y de entalpía de vaporización de fenantreno en un intervalo de temperatura de (400.0 a 480.0) K para demostrar la fiabilidad de la calibración y el procedimiento experimental. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	ln( $p$ /Pa)
Experimento 1						
400.00	9.9509	0.708	0.104	144.2	2.500	4.972
405.00	9.9261	0.949	0.141	180.0	2.469	5.193
410.00	9.8944	1.205	0.180	218.3	2.439	5.386
415.00	9.8537	1.568	0.235	272.9	2.410	5.609
420.00	9.8007	1.989	0.300	336.6	2.381	5.819
425.00	9.7328	2.533	0.385	419.6	2.353	6.039
430.00	9.6469	3.194	0.488	520.8	2.326	6.255
435.00	9.5392	3.991	0.613	643.9	2.299	6.468
440.00	9.4053	4.965	0.767	795.1	2.273	6.679
445.00	9.2387	6.157	0.956	981.3	2.247	6.889
450.00	9.0332	7.574	1.183	1203.9	2.222	7.093
455.00	8.7802	9.254	1.454	1469.7	2.198	7.293
460.00	8.4716	11.264	1.779	1789.2	2.174	7.490
465.00	8.0954	13.653	2.168	2171.3	2.151	7.683
470.00	7.6415	16.456	2.627	2622.3	2.128	7.872
475.00	7.0938	19.748	3.169	3155.0	2.105	8.057
480.00	6.4387	23.545	3.798	3772.9	2.083	8.236
ln( $p$ /Pa) = 24.7 - 7916.0/ $T$		$r^2 = 0.9992$	$\sigma_a = 0.13$	$\sigma_b = 57.4$	$\Delta^{\circ}H_m(440.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 65.8 \pm 0.5$	
Experimento 2						
400.00	10.4360	0.751	0.111	150.5	2.500	5.014
405.00	10.4096	0.992	0.147	186.1	2.469	5.227
410.00	10.3762	1.288	0.192	230.4	2.439	5.440
415.00	10.3331	1.642	0.246	283.8	2.410	5.648
420.00	10.2777	2.073	0.313	349.1	2.381	5.855
425.00	10.2072	2.624	0.398	433.1	2.353	6.071
430.00	10.1172	3.330	0.508	541.2	2.326	6.294
435.00	10.0052	4.141	0.636	666.6	2.299	6.502
440.00	9.8657	5.156	0.796	824.2	2.273	6.714
445.00	9.6930	6.365	0.989	1013.0	2.247	6.921
450.00	9.4797	7.835	1.224	1243.9	2.222	7.126
455.00	9.2184	9.574	1.504	1519.0	2.198	7.326
460.00	8.8997	11.642	1.839	1847.9	2.174	7.522
465.00	8.5123	14.088	2.237	2239.2	2.151	7.714
470.00	8.0435	16.959	2.707	2701.1	2.128	7.901
475.00	7.4798	20.322	3.261	3245.4	2.105	8.085
480.00	6.8055	24.184	3.901	3874.3	2.083	8.262
ln( $p$ /Pa) = 24.6 - 7780.1/ $T$		$r^2 = 0.9992$	$\sigma_a = 0.13$	$\sigma_b = 56.4$	$\Delta^{\circ}H_m(440.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 65.5 \pm 0.5$	

**Tabla 3.**<sup>a</sup> Continuación.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	ln( $p$ /Pa)
Experimento 3						
400.00	10.2865	0.785	0.116	155.3	2.500	5.045
405.00	10.2601	0.948	0.141	179.9	2.469	5.192
410.00	10.2283	1.225	0.183	221.2	2.439	5.399
415.00	10.1864	1.589	0.238	275.9	2.410	5.620
420.00	10.1327	2.023	0.305	341.7	2.381	5.834
425.00	10.0635	2.583	0.392	427.0	2.353	6.057
430.00	9.9759	3.258	0.497	530.4	2.326	6.274
435.00	9.8657	4.082	0.627	657.6	2.299	6.489
440.00	9.7281	5.090	0.786	814.1	2.273	6.702
445.00	9.5568	6.305	0.979	1003.9	2.247	6.912
450.00	9.3455	7.776	1.215	1235.0	2.222	7.119
455.00	9.0856	9.555	1.501	1516.0	2.198	7.324
460.00	8.7677	11.618	1.835	1844.2	2.174	7.520
465.00	8.3811	14.047	2.230	2232.8	2.151	7.711
470.00	7.9136	16.933	2.703	2697.0	2.128	7.900
475.00	7.3501	20.327	3.262	3246.2	2.105	8.085
480.00	6.6761	24.180	3.901	3873.7	2.083	8.262
ln( $p$ /Pa) = 24.7 - 7925.0/ $T$		$r^2 = 0.9986$	$\sigma_a = 0.17$	$\sigma_b = 76.0$	$\Delta_f^g H_m(440.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 65.9 \pm 0.6$	
Experimento 4						
400.00	10.2788	0.727	0.107	147.0	2.500	4.990
405.00	10.2538	0.935	0.139	177.9	2.469	5.181
410.00	10.2218	1.229	0.183	221.8	2.439	5.402
415.00	10.1802	1.588	0.238	275.8	2.410	5.620
420.00	10.1265	2.022	0.305	341.6	2.381	5.834
425.00	10.0582	2.570	0.390	425.1	2.353	6.052
430.00	9.9710	3.228	0.493	525.9	2.326	6.265
435.00	9.8623	4.037	0.620	650.7	2.299	6.478
440.00	9.7263	5.025	0.776	804.2	2.273	6.690
445.00	9.5575	6.224	0.967	991.5	2.247	6.899
450.00	9.3489	7.659	1.196	1217.0	2.222	7.104
455.00	9.0927	9.421	1.480	1495.4	2.198	7.310
460.00	8.7787	11.449	1.808	1817.9	2.174	7.505
465.00	8.3973	13.873	2.203	2205.6	2.151	7.699
470.00	7.9352	16.700	2.666	2660.6	2.128	7.886
475.00	7.3809	20.011	3.211	3196.4	2.105	8.070
480.00	6.7178	23.835	3.845	3819.0	2.083	8.248
ln( $p$ /Pa) = 24.7 - 7931.2/ $T$		$r^2 = 0.9992$	$\sigma_a = 0.13$	$\sigma_b = 56.6$	$\Delta_f^g H_m(440.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 65.9 \pm 0.6$	
<b>Promedio pesado: <math>\langle \Delta_f^g H_m(\text{fenantreno}, 440.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 65.8 \pm 0.6</math></b>						

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{pa} = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (TM)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 178.229 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \sigma_{\mu}^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ .

**Tabla 4.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presiones de vapor y de entalpía de vaporización de pireno en un intervalo de temperatura de (480.0 a 520.0) K determinados para demostrar la fiabilidad de la calibración y el procedimiento experimental. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^2$ $(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
480.00	9.8484	6.4785	1.1162	838.8	2.083	6.732
485.00	9.6348	7.8120	1.3530	1029.5	2.062	6.937
490.00	9.3779	9.3631	1.6300	1252.7	2.041	7.133
495.00	9.0708	11.1471	1.9504	1510.9	2.020	7.320
500.00	8.7053	13.2490	2.3299	1816.6	2.000	7.505
505.00	8.2707	15.6924	2.7733	2173.9	1.980	7.684
510.00	7.7573	18.4676	3.2799	2582.0	1.961	7.856
515.00	7.1523	21.6735	3.8681	3055.9	1.942	8.025
520.00	6.4437	25.2616	4.5303	3589.5	1.923	8.186
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.6 - 9066.7/T$		$r^2 = 0.9998$	$\sigma_a = 0.09$	$\sigma_b = 46.1$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 75.4 \pm 0.4$	
Experimento 2						
480.00	9.9576	5.8667	1.0108	753.8	2.083	6.625
485.00	9.7636	7.1087	1.2312	931.4	2.062	6.837
490.00	9.5292	8.5797	1.4936	1142.8	2.041	7.041
495.00	9.2468	10.3007	1.8023	1391.6	2.020	7.238
500.00	8.9076	12.3198	2.1665	1684.9	2.000	7.429
505.00	8.5024	14.6615	2.5911	2027.1	1.980	7.614
510.00	8.0216	17.3131	3.0748	2416.8	1.961	7.790
515.00	7.4553	20.3073	3.6243	2859.5	1.942	7.958
520.00	6.7924	23.6835	4.2473	3361.5	1.923	8.120
$\ln(p/\text{Pa}) = 26.1 - 9342.6/T$		$r^2 = 0.9996$	$\sigma_a = 0.15$	$\sigma_b = 73.0$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 77.7 \pm 0.6$	
Experimento 3						
480.00	9.8797	6.4227	1.1066	831.0	2.083	6.723
485.00	9.6683	7.7056	1.3346	1014.7	2.062	6.922
490.00	9.4154	9.2118	1.6036	1231.5	2.041	7.116
495.00	9.1134	10.9717	1.9197	1486.1	2.020	7.304
500.00	8.7531	13.0419	2.2934	1787.3	2.000	7.488
505.00	8.3256	15.4461	2.7298	2138.8	1.980	7.668
510.00	7.8199	18.2264	3.2370	2547.5	1.961	7.843
515.00	7.2230	21.4096	3.8210	3018.0	1.942	8.012
520.00	6.5229	25.0174	4.4865	3554.2	1.923	8.176
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.6 - 9074.9/T$		$r^2 = 0.9999$	$\sigma_a = 0.05$	$\sigma_b = 27.2$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 75.4 \pm 0.2$	
<b>Promedio pesado: <math>\langle \Delta_f^{\circ} H_m(\text{pireno}, 500.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 75.6 \pm 0.3</math></b>						

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 80570.5\nu - 60.6$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 202.25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \sigma_{\mu}^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 5.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 2-nitrobenzamida (2NBA) en un intervalo de temperatura de (485.0 a 535.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
485.04	9.5718	3.1034	0.5212	553.8	2.062	6.317
490.02	9.4707	3.7772	0.6377	668.2	2.041	6.505
495.05	9.3451	4.6240	0.7846	812.6	2.020	6.700
500.05	9.1911	5.6801	0.9687	993.4	2.000	6.901
505.03	9.0020	6.9506	1.1912	1212.0	1.980	7.100
510.02	8.7700	8.5409	1.4710	1486.8	1.961	7.304
515.08	8.4805	10.4707	1.8123	1822.1	1.941	7.508
520.05	8.1321	12.7932	2.2249	2227.4	1.923	7.709
525.01	7.7086	15.4671	2.7027	2696.9	1.905	7.900
530.02	7.1868	18.7382	3.2899	3273.7	1.887	8.094
535.02	6.5571	22.5087	3.9705	3942.3	1.869	8.280
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.5 - 10285.3/T$		$r^2 = 0.9993$	$\sigma_a = 0.18$	$\sigma_b = 89.6$	$\Delta_f^g H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 85.5 \pm 0.7$	
Experimento 2						
485.08	10.1655	3.2634	0.5481	580.2	2.062	6.363
490.06	10.0591	3.9536	0.6675	697.5	2.041	6.547
495.00	9.9298	4.8386	0.8210	848.3	2.020	6.743
500.08	9.7666	5.9318	1.0116	1035.6	2.000	6.943
505.05	9.5692	7.2590	1.2441	1264.0	1.980	7.142
510.04	9.3287	8.8006	1.5157	1530.8	1.961	7.334
515.02	9.0366	10.7929	1.8679	1876.8	1.942	7.537
520.07	8.6771	12.6475	2.1996	2202.6	1.923	7.697
525.01	8.2509	16.5540	2.8927	2883.5	1.905	7.967
530.03	7.7113	18.9781	3.3321	3315.1	1.887	8.106
535.03	7.0781	22.5579	3.9793	3950.9	1.869	8.282
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.2 - 10106.3/T$		$r^2 = 0.9986$	$\sigma_a = 0.24$	$\sigma_b = 124.6$	$\Delta_f^g H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 84.0 \pm 1.0$	
Experimento 3						
485.02	9.9263	3.1362	0.5267	559.2	2.062	6.327
490.07	9.8206	3.9172	0.6613	691.4	2.041	6.539
495.01	9.6929	4.7542	0.8067	834.2	2.020	6.727
500.01	9.5347	5.8179	0.9921	1016.4	2.000	6.924
505.00	9.3417	7.0797	1.2133	1233.7	1.980	7.118
510.07	9.1024	8.6344	1.4872	1502.7	1.961	7.315
515.05	8.8163	10.5087	1.8188	1828.5	1.942	7.511
520.02	8.4668	12.8262	2.2306	2233.0	1.923	7.711
525.06	8.0345	15.5869	2.7238	2717.6	1.905	7.907
530.07	7.5105	18.8322	3.3066	3290.1	1.887	8.099
535.06	6.8792	22.5945	3.9858	3957.3	1.869	8.283
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.2 - 10154.2/T$		$r^2 = 0.9994$	$\sigma_a = 0.15$	$\sigma_b = 78.6$	$\Delta_f^g H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 84.4 \pm 0.7$	

**Promedio pesado:  $\langle \Delta_f^g H_m(2\text{NBA}, 510.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 84.7 \pm 0.8$**

**Tabla 5.**<sup>a</sup> Continuación.

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 166.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_{\mu}^2 = N \cdot [1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 6.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 3-nitrobenzamida (3NBA) en un intervalo de temperatura de (485.0 a 535.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$\rho$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	ln( $\rho$ /Pa)
Experimento 1						
485.06	9.9001	3.9093	0.6566	686.8	2.062	6.532
490.06	9.7696	4.8129	0.8125	840.0	2.041	6.733
495.05	9.6094	5.8730	0.9965	1020.8	2.020	6.928
500.04	9.4144	7.1913	1.2264	1246.5	2.000	7.128
505.03	9.1777	8.6289	1.4789	1494.6	1.980	7.310
510.00	8.8931	10.3547	1.7833	1793.7	1.961	7.492
515.06	8.5466	12.3755	2.1419	2145.9	1.942	7.671
520.02	8.1416	14.6495	2.5477	2544.5	1.923	7.842
525.06	7.6552	17.2824	3.0201	3008.6	1.905	8.009
530.00	7.0929	20.1973	3.5461	3525.3	1.887	8.168
535.03	6.4266	23.5288	4.1505	4119.1	1.869	8.323
ln( $\rho$ /Pa) = 25.8 - 9324.0/ $T$		$r^2 = 0.9998$	$\sigma_a = 0.09$	$\sigma_b = 44.9$	$\Delta_f^g H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.5 \pm 0.4$	
Experimento 2						
485.02	10.2997	4.0461	0.6796	709.4	2.062	6.564
490.02	10.1646	4.9817	0.8410	868.0	2.041	6.766
495.02	9.9987	6.0919	1.0337	1057.2	2.020	6.963
500.01	9.7963	7.4165	1.2647	1284.2	2.000	7.158
505.08	9.5464	8.9984	1.5423	1556.9	1.980	7.350
510.06	9.2494	10.8152	1.8628	1871.7	1.961	7.535
515.03	8.8945	12.8482	2.2237	2226.2	1.942	7.708
520.07	8.4672	15.1681	2.6380	2633.3	1.923	7.876
525.03	7.9732	17.7603	3.1035	3090.6	1.905	8.036
530.06	7.3886	20.6063	3.6181	3596.0	1.887	8.188
535.01	6.7245	23.6810	4.1773	4145.4	1.869	8.330
ln( $\rho$ /Pa) = 25.6 - 9221.9/ $T$		$r^2 = 0.9993$	$\sigma_a = 0.16$	$\sigma_b = 81.5$	$\Delta_f^g H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 76.7 \pm 0.7$	
Experimento 3						
485.00	9.6350	4.1242	0.6927	722.2	2.062	6.582
490.01	9.4977	5.0530	0.8530	879.8	2.041	6.780
495.01	9.3299	6.1556	1.0445	1067.8	2.020	6.973
500.00	9.1267	7.4279	1.2667	1286.1	2.000	7.159
505.07	8.8766	8.9932	1.5413	1555.9	1.980	7.350
510.04	8.5803	10.7902	1.8584	1867.4	1.961	7.532
515.02	8.2261	12.8619	2.2260	2228.5	1.942	7.709
520.06	7.7972	15.2905	2.6593	2654.2	1.923	7.884
525.02	7.2993	17.9276	3.1327	3119.3	1.905	8.045
530.04	6.7077	20.8486	3.6605	3637.8	1.887	8.199
535.06	6.0228	24.0836	4.2485	4215.4	1.869	8.346
ln( $\rho$ /Pa) = 25.6 - 9212.8/ $T$		$r^2 = 0.9997$	$\sigma_a = 0.10$	$\sigma_b = 52.7$	$\Delta_f^g H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 76.6 \pm 0.4$	
<b>Promedio pesado <math>\langle \Delta_f^g H_m(3\text{NBA}, 510.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.0 \pm 0.5</math></b>						

**Tabla 6.**<sup>a</sup> Continuación.

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 98235.9v + 41.8$ ,  $v = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 166.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_i^2 = N[\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.



**Tabla 7.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 4-nitrobenzamida (4NBA) en un intervalo de temperatura de (485.0 a 535.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
485.02	10.1174	3.6231	0.6085	639.6	2.062	6.461
490.07	10.0027	4.2090	0.7106	739.8	2.041	6.606
495.05	9.8493	5.4891	0.9314	956.8	2.020	6.864
500.06	9.6644	6.6372	1.1319	1153.7	2.000	7.051
505.06	9.4390	8.1620	1.3989	1416.0	1.980	7.256
510.02	9.1769	9.7019	1.6710	1683.3	1.961	7.428
515.04	8.8541	11.6964	2.0244	2030.4	1.942	7.616
520.02	8.4674	14.1058	2.4531	2451.6	1.923	7.805
525.05	7.9969	16.8016	2.9360	2926.0	1.905	7.981
530.06	7.4361	19.7884	3.4745	3455.0	1.887	8.148
535.07	6.7741	23.7199	4.1844	4152.3	1.869	8.331
$\ln(p/\text{Pa}) = 26.6 - 9791.3/T$		$r^2 = 0.9993$	$\sigma_a = 0.17$	$\sigma_b = 85.3$	$\Delta_f^{\circ} H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 81.4 \pm 0.7$	
Experimento 2						
485.02	10.4169	3.8735	0.6506	680.9	2.062	6.523
490.01	10.2978	4.8358	0.8164	843.7	2.041	6.738
495.01	10.1370	5.8759	0.9970	1021.2	2.020	6.929
500.03	9.9396	7.0863	1.2085	1228.9	2.000	7.114
505.03	9.7058	8.5037	1.4574	1473.5	1.980	7.295
510.06	9.4253	10.2542	1.7661	1776.8	1.961	7.483
515.01	9.0997	12.1815	2.1082	2112.8	1.942	7.656
520.06	8.6933	14.5473	2.5300	2527.2	1.923	7.835
525.02	8.2160	17.2397	3.0125	3001.2	1.905	8.007
530.03	7.6424	20.4454	3.5897	3568.2	1.887	8.180
535.04	6.9637	24.0314	4.2392	4206.2	1.869	8.344
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.9 - 9395.2/T$		$r^2 = 0.9999$	$\sigma_a = 0.05$	$\sigma_b = 25.0$	$\Delta_f^{\circ} H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 78.1 \pm 0.2$	
Experimento 3						
485.10	9.8570	3.8076	0.6396	670.1	2.061	6.507
490.03	9.7412	4.5949	0.7757	803.8	2.041	6.689
495.01	9.5910	5.4776	0.9294	954.8	2.020	6.862
500.04	9.4074	6.5672	1.1199	1142.0	2.000	7.041
505.05	9.1922	7.7817	1.3337	1351.9	1.980	7.209
510.00	8.9371	9.6267	1.6580	1670.5	1.961	7.421
515.01	8.6184	11.5788	2.0039	2010.4	1.942	7.606
520.08	8.2337	13.7210	2.3863	2386.0	1.923	7.777
525.03	7.7849	16.2814	2.8451	2836.7	1.905	7.950
530.05	7.2418	19.3638	3.3999	3381.7	1.887	8.126
535.06	6.5971	22.9528	4.0490	4019.4	1.869	8.299
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.8 - 9364.2/T$		$r^2 = 0.9997$	$\sigma_a = 0.17$	$\sigma_b = 86.3$	$\Delta_f^{\circ} H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.9 \pm 0.7$	

**Tabla 7.**<sup>a</sup> Continuación.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{m}{\text{mg}}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^2}{(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}}$	$\frac{p}{\text{Pa}}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 4						
485.04	10.0272	3.2549	0.5467	578.8	2.062	6.361
490.08	9.9243	4.0564	0.6848	714.5	2.040	6.572
495.06	9.7890	4.9747	0.8441	871.0	2.020	6.770
500.01	9.6238	6.0809	1.0370	1060.5	2.000	6.966
505.00	9.4222	7.3877	1.2661	1285.5	1.980	7.159
510.04	9.1769	9.0019	1.5504	1564.9	1.961	7.356
515.06	8.8787	10.8985	1.8863	1894.8	1.942	7.547
520.04	8.5184	13.1552	2.2879	2289.3	1.923	7.736
525.08	8.0771	15.8237	2.7652	2758.3	1.904	7.922
530.01	7.5575	18.8787	3.3146	3297.9	1.887	8.101
535.02	6.9270	22.5105	3.9708	3942.6	1.869	8.280

$$\ln(p/\text{Pa}) = 26.9 - 9963.0/T \quad r^2 = 0.9999 \quad \sigma_a = 0.05 \quad \sigma_b = 26.7 \quad \Delta_f^g H_m(510.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 82.8 \pm 0.2$$

$$\text{Promedio pesado } \langle \Delta_f^g H_m(4\text{NBA}, 510.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 80.3 \pm 0.3$$

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 166.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_\mu^2 = N \cdot [1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 8.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 2-metilbenzamida (2MBA) en un intervalo de temperatura de (430.0 a 490.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
430.05	9.7243	4.0493	0.7100	739.3	2.325	6.606
435.02	9.5894	5.0955	0.8986	924.5	2.299	6.829
440.04	9.4138	6.4271	1.1399	1161.6	2.273	7.058
445.00	9.1964	8.0565	1.4370	1453.4	2.247	7.282
450.01	8.9258	10.0332	1.7996	1809.6	2.222	7.501
455.01	8.5885	12.4809	2.2510	2253.1	2.198	7.720
460.06	8.1658	15.3892	2.7909	2783.5	2.174	7.931
465.06	7.6458	18.8008	3.4281	3409.5	2.150	8.134
470.03	7.0136	22.7447	4.1693	4137.6	2.128	8.328
475.07	6.2361	27.4655	5.0616	5014.1	2.105	8.520
480.02	5.3183	32.7742	6.0714	6006.1	2.083	8.701
485.03	4.2089	38.7335	7.2127	7127.3	2.062	8.872
490.05	2.9113	45.0560	8.4333	8326.3	2.041	9.027
$\ln(p/\text{Pa}) = 26.6 - 8603.6/T$		$r^2 = 0.9997$	$\sigma_a = 0.10$	$\sigma_b = 46.6$	$\Delta_f^{\circ} H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 71.5 \pm 0.4$	
Experimento 2						
430.06	10.2453	4.3123	0.7561	784.6	2.325	6.665
435.05	10.1004	5.4639	0.9636	988.4	2.299	6.896
440.07	9.9142	6.8748	1.2194	1239.7	2.272	7.123
445.04	9.6840	8.5125	1.5184	1533.4	2.247	7.335
450.04	9.3992	10.5272	1.8883	1896.8	2.222	7.548
455.04	9.0471	12.9823	2.3415	2342.0	2.198	7.759
460.01	8.6158	15.8387	2.8723	2863.4	2.174	7.960
465.01	8.0810	19.3687	3.5315	3511.0	2.151	8.164
470.05	7.4189	23.5666	4.3201	4285.7	2.127	8.363
475.01	6.6284	28.3340	5.2214	5171.1	2.105	8.551
480.03	5.6638	33.9322	6.2860	6216.9	2.083	8.735
485.04	4.5148	40.0763	7.4628	7373.0	2.062	8.906
490.04	3.1729	46.4628	8.6965	8584.9	2.041	9.058
$\ln(p/\text{Pa}) = 26.4 - 8478.9/T$		$r^2 = 0.9998$	$\sigma_a = 0.08$	$\sigma_b = 35.0$	$\Delta_f^{\circ} H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 70.5 \pm 0.3$	
Experimento 3						
430.03	10.0075	4.3737	0.7669	795.1	2.325	6.679
435.01	9.8608	5.4596	0.9628	987.6	2.299	6.895
440.03	9.6732	6.8623	1.2171	1237.5	2.273	7.121
445.08	9.4400	8.4718	1.5112	1526.3	2.247	7.331
450.00	9.1619	10.6547	1.9111	1919.1	2.222	7.560
455.00	8.8111	12.9011	2.3268	2327.5	2.198	7.753
460.04	8.3732	15.8252	2.8700	2861.1	2.174	7.959
465.05	7.8389	19.2720	3.5140	3493.8	2.150	8.159
470.02	7.1887	23.4522	4.2990	4264.9	2.128	8.358
475.05	6.3880	28.2688	5.2096	5159.5	2.105	8.549
480.00	5.4436	33.6707	6.2373	6169.1	2.083	8.727
485.01	4.3062	39.7226	7.3967	7308.0	2.062	8.897
490.01	2.9735	46.1361	8.6351	8524.6	2.041	9.051

**Tabla 8.**<sup>a</sup> Continuación.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^2}{(kg \cdot K \cdot mol)^{1/2} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}}$	$\frac{p}{Pa}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(p/Pa)$
$\ln(p/Pa) = 26.3 - 8426.9/T \quad r^2 = 0.9998 \quad \sigma_a = 0.08 \quad \sigma_b = 35.9 \quad \Delta_f^g H_m(460.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 70.1 \pm 0.3$						
Experimento 4						
430.04	9.7788	4.1895	0.7346	763.4	2.325	6.638
435.03	9.6395	5.2857	0.9321	957.5	2.299	6.864
440.05	9.4581	6.6328	1.1765	1197.5	2.272	7.088
445.01	9.2354	8.2734	1.4757	1491.5	2.247	7.308
450.02	8.9572	10.3184	1.8508	1859.9	2.222	7.528
455.03	8.6119	12.7641	2.3022	2303.3	2.198	7.742
460.08	8.1781	15.7531	2.8570	2848.4	2.174	7.955
465.07	7.6452	19.2533	3.5107	3490.5	2.150	8.158
470.04	6.9953	23.4220	4.2935	4259.6	2.127	8.357
475.08	6.1942	28.3593	5.2264	5176.0	2.105	8.552
480.02	5.2448	33.9632	6.2917	6222.4	2.083	8.736
485.03	4.0947	40.1433	7.4752	7385.2	2.062	8.907
490.03	2.7546	46.3113	8.6681	8557.0	2.041	9.055
$\ln(p/Pa) = 26.7 - 8608.2/T \quad r^2 = 0.9997 \quad \sigma_a = 0.09 \quad \sigma_b = 43.4 \quad \Delta_f^g H_m(460.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 71.6 \pm 0.4$						
<b>Promedio pesado <math>\langle \Delta_f^g H_m(2MBA, 460.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 70.8 \pm 0.3</math></b>						

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/Pa = 98235.9v + 41.8$ ,  $v = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (\pi M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} m^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 135.16 g \cdot mol^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 K$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_\mu^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 9.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 3-metilbenzamida (3MBA) en un intervalo de temperatura de (430.0 a 490.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
430.00	10.3650	1.9355	0.3394	375.2	2.326	5.927
435.08	10.2945	2.6985	0.4759	509.3	2.298	6.233
440.08	10.2043	3.3870	0.6008	632.0	2.272	6.449
445.07	10.0886	4.3023	0.7674	795.7	2.247	6.679
450.06	9.9419	5.4675	0.9807	1005.2	2.222	6.913
455.03	9.7584	6.8637	1.2380	1257.9	2.198	7.137
460.09	9.5207	8.6142	1.5623	1576.5	2.174	7.363
465.04	9.2300	10.7498	1.9601	1967.3	2.150	7.584
470.07	8.8635	13.3094	2.4399	2438.6	2.127	7.799
475.08	8.4113	16.4331	3.0285	3016.9	2.105	8.012
480.08	7.8557	20.0879	3.7215	3697.6	2.083	8.215
485.06	7.1773	24.4040	4.5445	4506.1	2.062	8.413
490.00	6.3581	29.4138	5.5053	5449.9	2.041	8.603
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.7 - 9332.2/T$		$r^2 = 0.9998$	$\sigma_a = 0.08$	$\sigma_b = 37.1$	$\Delta_f^{\circ} H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.6 \pm 0.3$	
Experimento 2						
430.04	10.5539	1.9859	0.3482	383.8	2.325	5.950
435.04	10.4851	2.6156	0.4613	494.9	2.299	6.204
440.04	10.3965	3.3248	0.5897	621.1	2.273	6.431
445.03	10.2822	4.3290	0.7722	800.3	2.247	6.685
450.03	10.1363	5.4389	0.9756	1000.1	2.222	6.908
455.08	9.9487	6.9199	1.2482	1267.9	2.197	7.145
460.05	9.7166	8.6182	1.5629	1577.2	2.174	7.363
465.08	9.4222	10.7188	1.9545	1961.8	2.150	7.582
470.02	9.0632	13.2471	2.4283	2427.3	2.128	7.795
475.03	8.6130	16.3199	3.0075	2996.2	2.105	8.005
480.03	8.0605	20.0123	3.7073	3683.7	2.083	8.212
485.01	7.3862	24.3562	4.5353	4497.1	2.062	8.411
490.04	6.5532	29.4577	5.5136	5458.2	2.041	8.605
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.7 - 9335.5/T$		$r^2 = 1.0000$	$\sigma_a = 0.03$	$\sigma_b = 14.2$	$\Delta_f^{\circ} H_m(460.0 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.6 \pm 0.1$	
Experimento 3						
430.02	9.9919	1.9713	0.3456	381.3	2.325	5.944
435.02	9.9230	2.6015	0.4588	492.5	2.299	6.199
440.02	9.8357	3.3290	0.5904	621.8	2.273	6.433
445.01	9.7230	4.2661	0.7609	789.3	2.247	6.671
450.00	9.5790	5.3731	0.9637	988.5	2.222	6.896
455.07	9.3945	6.7674	1.2206	1240.9	2.197	7.124
460.02	9.1659	8.4822	1.5383	1552.9	2.174	7.348
465.07	8.8759	10.5777	1.9287	1936.5	2.150	7.569
470.00	8.5218	13.0621	2.3944	2393.9	2.128	7.781
475.02	8.0780	16.0534	2.9583	2947.9	2.105	7.989
480.01	7.5347	19.6331	3.6370	3614.6	2.083	8.193
485.07	6.8606	23.9065	4.4519	4415.1	2.062	8.393
490.02	6.0615	28.5527	5.3442	5291.7	2.041	8.574

**Tabla 9.**<sup>a</sup> Continuación.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{\nu \cdot 10^2}{(kg \cdot K \cdot mol)^{1/2} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}}$	$\frac{p}{Pa}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(p/Pa)$	
$\ln(p/Pa) = 27.5 - 9262.3/T$		$r^2 = 1.0000$	$\sigma_a = 0.03$	$\sigma_b = 15.1$	$\Delta_f^g H_m(460.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 77.0 \pm 0.1$		
Experimento 4							
430.01	10.3781	2.0249	0.3550	390.6	2.326	5.968	
435.00	10.3089	2.6230	0.4626	496.2	2.299	6.207	
440.01	10.2197	3.3646	0.5967	628.0	2.273	6.443	
445.01	10.1052	4.2870	0.7646	792.9	2.247	6.676	
450.07	9.9569	5.4849	0.9839	1008.3	2.222	6.916	
455.05	9.7720	6.8540	1.2362	1256.2	2.198	7.136	
460.01	9.5405	8.6361	1.5661	1580.3	2.174	7.365	
465.06	9.2463	10.7482	1.9598	1967.0	2.150	7.584	
470.01	8.8870	13.2146	2.4223	2421.4	2.128	7.792	
475.01	8.4424	16.4127	3.0245	3013.0	2.105	8.011	
480.01	7.8897	19.8089	3.6695	3646.6	2.083	8.202	
485.07	7.2029	24.2289	4.5120	4474.1	2.062	8.406	
490.03	6.3824	29.2194	5.4690	5414.3	2.041	8.597	
$\ln(p/Pa) = 27.5 - 9273.0/T$		$r^2 = 1.0000$	$\sigma_a = 0.04$	$\sigma_b = 18.6$	$\Delta_f^g H_m(460.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 77.1 \pm 0.2$		
<b>Promedio pesado <math>\langle \Delta_f^g H_m(3MBA, 460.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 77.3 \pm 0.1</math></b>							

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/Pa = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (\pi M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} m^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 135.16 g \cdot mol^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 K$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_\mu^2 = N \cdot [1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 10.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 4-metilbenzamida (4MBA) en un intervalo de temperatura de (445.0 a 490.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^2$ (kg·K·mol) <sup>1/2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
445.08	9.9695	3.7839	0.6750	704.8	2.247	6.558
450.06	9.8530	4.7871	0.8587	885.3	2.222	6.786
455.01	9.6938	5.9903	1.0804	1103.1	2.198	7.006
460.08	9.4836	7.6469	1.3868	1404.2	2.174	7.247
465.04	9.2291	9.4286	1.7192	1730.6	2.150	7.456
470.06	8.9139	11.6184	2.1298	2134.1	2.127	7.666
475.06	8.5251	14.3018	2.6357	2631.0	2.105	7.875
480.02	8.0491	17.5325	3.2479	3232.4	2.083	8.081
485.02	7.4599	21.2105	3.9496	3921.7	2.062	8.274
490.06	6.7338	25.6745	4.8057	4762.7	2.041	8.469
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.4 - 9285.8/T \quad r^2 = 0.9999 \quad \sigma_a = 0.05 \quad \sigma_b = 23.4 \quad \Delta_f^{\circ} H_m(467.5 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.2 \pm 0.2$						
Experimento 2						
445.05	10.8111	3.7376	0.6667	696.7	2.247	6.546
450.00	10.6984	4.7101	0.8448	871.7	2.222	6.770
455.07	10.5384	6.0192	1.0857	1108.3	2.197	7.011
460.06	10.3340	7.4734	1.3554	1373.2	2.174	7.225
465.02	10.0856	9.1788	1.6736	1685.8	2.150	7.430
470.04	9.7761	11.3568	2.0818	2086.9	2.127	7.643
475.05	9.3975	13.8999	2.5616	2558.2	2.105	7.847
480.02	8.9359	16.9835	3.1462	3132.5	2.083	8.050
485.02	8.3658	20.5105	3.8193	3793.7	2.062	8.241
490.07	7.6642	24.7083	4.6249	4585.1	2.041	8.431
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.1 - 9132.8/T \quad r^2 = 0.9999 \quad \sigma_a = 0.05 \quad \sigma_b = 23.7 \quad \Delta_f^{\circ} H_m(467.5 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 75.9 \pm 0.2$						
Experimento 3						
445.03	10.5746	3.6796	0.6563	686.5	2.247	6.532
450.02	10.4573	4.9167	0.8819	908.1	2.222	6.811
455.05	10.2906	6.4105	1.1562	1177.6	2.198	7.071
460.05	10.0806	7.7932	1.4133	1430.2	2.174	7.266
465.01	9.8204	9.5288	1.7374	1748.5	2.151	7.467
470.02	9.5036	11.7322	2.1506	2154.5	2.128	7.675
475.03	9.1089	14.3780	2.6496	2644.7	2.105	7.880
480.07	8.6190	17.7740	3.2928	3276.5	2.083	8.095
485.06	8.0212	21.4975	4.0033	3974.4	2.062	8.288
490.03	7.2983	26.1144	4.8878	4843.4	2.041	8.485
$\ln(p/\text{Pa}) = 27.4 - 9280.2/T \quad r^2 = 0.9990 \quad \sigma_a = 0.22 \quad \sigma_b = 101.5 \quad \Delta_f^{\circ} H_m(467.5 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 77.2 \pm 0.8$						

**Tabla 10.**<sup>a</sup> Continuación.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$\nu \cdot 10^2$ $(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 4						
445.03	10.4140	3.8980	0.6953	724.8	2.247	6.586
450.01	10.2964	4.9248	0.8833	909.6	2.222	6.813
455.05	10.1305	6.1365	1.1068	1129.1	2.198	7.029
460.04	9.9211	7.5318	1.3659	1383.6	2.174	7.232
465.08	9.6593	9.5070	1.7335	1744.7	2.150	7.464
470.01	9.3445	11.8393	2.1702	2173.7	2.128	7.684
475.03	8.9508	14.5307	2.6777	2672.3	2.105	7.891
480.06	8.4588	17.7489	3.2881	3271.9	2.083	8.093
485.05	7.8590	21.6408	4.0299	4000.6	2.062	8.294
490.02	7.1403	25.4125	4.7564	4714.3	2.041	8.458

$$\ln(p/\text{Pa}) = 27.2 - 9186.1/T \quad r^2 = 0.9997 \quad \sigma_a = 0.12 \quad \sigma_b = 56.2 \quad \Delta_i^{\circ} H_m(467.5 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 76.4 \pm 0.5$$

**Promedio pesado  $\langle \Delta_i^{\circ} H_m(4\text{MBA}, 467.5 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 76.6 \pm 0.3$**

<sup>a</sup> Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 98235.9\nu + 41.8$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (\pi M)^{1/2}$ , donde  $A = 3.217 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 135.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_{\mu}^2 = N[\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.



**Tabla 11.<sup>a</sup>** Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 2-nitrobenzaldehído (2NBAL) en un intervalo de temperatura de (400.0 a 450.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^2$ $(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
400.00	9.5579	5.2794	0.9606	713.4	2.500	6.570
405.00	9.3792	6.6865	1.2243	925.8	2.469	6.831
410.00	9.1526	8.4285	1.5527	1190.4	2.439	7.082
415.00	8.8676	10.5577	1.9568	1516.0	2.410	7.324
420.00	8.5114	13.1440	2.4508	1914.0	2.381	7.557
425.00	8.0686	16.2563	3.0490	2396.0	2.353	7.782
430.00	7.5226	19.9361	3.7612	2969.8	2.326	7.996
435.00	6.8547	24.1863	4.5895	3637.2	2.299	8.199
440.00	6.0468	29.0619	5.5462	4408.0	2.273	8.391
445.00	5.0787	34.5748	6.6357	5285.8	2.247	8.573
450.00	3.9303	40.6551	7.8464	6261.3	2.222	8.742
$\ln(p/\text{Pa}) = 26.2 - 7852.7/T$		$r^2 = 0.9990$	$\sigma_a = 0.19$	$\sigma_b = 82.6$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 65.3 \pm 0.7$	
Experimento 2						
400.00	9.8271	5.1685	0.9405	697.1	2.500	6.547
405.00	9.6516	6.5759	1.2040	909.5	2.469	6.813
410.00	9.4283	8.3031	1.5296	1171.8	2.439	7.066
415.00	9.1477	10.4094	1.9293	1493.8	2.410	7.309
420.00	8.7965	12.9801	2.4202	1889.4	2.381	7.544
425.00	8.3592	16.0749	3.0150	2368.6	2.353	7.770
430.00	7.8183	19.7673	3.7293	2944.1	2.326	7.988
435.00	7.1548	24.0783	4.5690	3620.6	2.299	8.194
440.00	6.3491	29.0195	5.5381	4401.5	2.273	8.390
445.00	5.3820	34.5509	6.6311	5282.1	2.247	8.572
450.00	4.2332	40.6761	7.8504	6264.5	2.222	8.743
$\ln(p/\text{Pa}) = 26.4 - 7935.7/T$		$r^2 = 0.9990$	$\sigma_a = 0.19$	$\sigma_b = 82.1$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 66.0 \pm 0.7$	
Experimento 3						
400.00	9.6574	5.2972	0.9639	716.0	2.500	6.574
405.00	9.4775	6.7326	1.2327	932.6	2.469	6.838
410.00	9.2493	8.4928	1.5646	1200.0	2.439	7.090
415.00	8.9621	10.6448	1.9729	1529.0	2.410	7.332
420.00	8.6028	13.2579	2.4720	1931.1	2.381	7.566
425.00	8.1566	16.3772	3.0717	2414.3	2.353	7.789
430.00	7.6070	20.0039	3.7739	2980.1	2.326	8.000
435.00	6.9364	24.2607	4.6036	3648.5	2.299	8.202
440.00	6.1276	29.1755	5.5679	4425.5	2.273	8.395
445.00	5.1567	34.7074	6.6612	5306.3	2.247	8.577
450.00	4.0029	40.8895	7.8916	6297.7	2.222	8.748
$\ln(p/\text{Pa}) = 26.2 - 7842.7/T$		$r^2 = 0.9990$	$\sigma_a = 0.20$	$\sigma_b = 84.6$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 65.2 \pm 0.7$	
<b>Promedio pesado: <math>\langle \Delta_f^{\circ} H_m(2\text{NBAL}, 425.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 65.5 \pm 0.7</math></b>						

**Tabla 11.**<sup>a</sup> Continuación.

<sup>a</sup>Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 80570.5\nu - 60.6$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 2.827 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 151.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \sigma_{\mu}^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 12.<sup>a</sup>** Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 3-nitrobenzaldehído (3NBAL) en un intervalo de temperatura de (400.0 a 450.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$T$ K	$m$ mg	$(dm/dt) \cdot 10^9$ kg·s <sup>-1</sup>	$v \cdot 10^2$ $(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol})^{1/2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	$p$ Pa	$(1/T) \cdot 10^3$ K <sup>-1</sup>	$\ln(p/\text{Pa})$
Experimento 1						
400.00	9.6492	4.5063	0.8200	600.1	2.500	6.397
405.00	9.4981	5.6159	1.0282	767.9	2.469	6.644
410.00	9.3100	6.9596	1.2821	972.4	2.439	6.880
415.00	9.0771	8.5991	1.5938	1223.5	2.410	7.109
420.00	8.7893	10.5830	1.9732	1529.3	2.381	7.333
425.00	8.4354	12.9636	2.4315	1898.5	2.353	7.549
430.00	8.0018	15.8176	2.9842	2343.8	2.326	7.760
435.00	7.4733	19.2310	3.6492	2879.6	2.299	7.965
440.00	6.8323	23.2064	4.4288	3507.7	2.273	8.163
445.00	6.0599	27.6982	5.3159	4222.5	2.247	8.348
450.00	5.1456	32.2705	6.2282	4957.5	2.222	8.509
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.6 - 7658.3/T$		$r^2 = 0.9996$	$\sigma_a = 0.11$	$\sigma_b = 48.7$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 63.7 \pm 0.4$	
Experimento 2						
400.00	9.6863	4.4487	0.8095	591.6	2.500	6.383
405.00	9.5364	5.5547	1.0170	758.8	2.469	6.632
410.00	9.3506	6.9083	1.2727	964.8	2.439	6.872
415.00	9.1189	8.5364	1.5821	1214.2	2.410	7.102
420.00	8.8311	10.6062	1.9776	1532.8	2.381	7.335
425.00	8.4790	12.9174	2.4228	1891.5	2.353	7.545
430.00	8.0461	15.7949	2.9799	2340.3	2.326	7.758
435.00	7.5184	19.2123	3.6456	2876.7	2.299	7.964
440.00	6.8772	23.1093	4.4102	3492.7	2.273	8.158
445.00	6.1127	27.2556	5.2310	4154.0	2.247	8.332
450.00	5.2154	31.8648	6.1499	4894.4	2.222	8.496
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.6 - 7663.1/T$		$r^2 = 0.9993$	$\sigma_a = 0.16$	$\sigma_b = 66.3$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 63.7 \pm 0.6$	
Experimento 3						
400.00	9.6894	4.5384	0.8258	604.8	2.500	6.405
405.00	9.5374	5.6517	1.0348	773.2	2.469	6.650
410.00	9.3479	7.0178	1.2928	981.0	2.439	6.889
415.00	9.1126	8.6778	1.6084	1235.3	2.410	7.119
420.00	8.8217	10.6899	1.9932	1545.3	2.381	7.343
425.00	8.4642	13.1111	2.4591	1920.7	2.353	7.560
430.00	8.0262	15.9837	3.0155	2369.0	2.326	7.770
435.00	7.4925	19.3714	3.6758	2901.0	2.299	7.973
440.00	6.8470	23.3015	4.4469	3522.3	2.273	8.167
445.00	6.0771	27.3507	5.2492	4168.7	2.247	8.335
450.00	5.1803	31.8960	6.1559	4899.2	2.222	8.497
$\ln(p/\text{Pa}) = 25.4 - 7596.5/T$		$r^2 = 0.9993$	$\sigma_a = 0.16$	$\sigma_b = 69.1$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 63.2 \pm 0.6$	
<b>Promedio pesado: <math>\langle \Delta_f^{\circ} H_m(3\text{NBAL}, 425.0 \text{ K}) \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 63.6 \pm 0.5</math></b>						

**Tabla 12.**<sup>a</sup> Continuación.

<sup>a</sup>Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 80570.5\nu - 60.6$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 2.827 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 151.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \sigma_{\mu}^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.

**Tabla 13.**<sup>a</sup> Datos experimentales de presión de vapor y de entalpía de vaporización de 4-nitrobenzaldehído (4NBAL) en un intervalo de temperatura de (400.0 a 450.0) K determinados por termogravimetría. Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10.0 K·min<sup>-1</sup> y una velocidad de flujo de nitrógeno de 100 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>.

$\frac{T}{K}$	$\frac{m}{mg}$	$\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$	$\frac{v \cdot 10^2}{(kg \cdot K \cdot mol)^{1/2} \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}}$	$\frac{p}{Pa}$	$\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$	$\ln(p/Pa)$
Experimento 1						
400.00	10.5367	4.8368	0.8801	648.5	2.500	6.475
405.00	10.3637	6.0147	1.1013	826.7	2.469	6.717
410.00	10.1584	7.4007	1.3634	1037.9	2.439	6.945
415.00	9.9153	9.0649	1.6801	1293.1	2.410	7.165
420.00	9.6186	11.1105	2.0716	1608.5	2.381	7.383
425.00	9.2516	13.5942	2.5497	1993.7	2.353	7.598
430.00	8.7983	16.5687	3.1259	2457.9	2.326	7.807
435.00	8.2414	20.0591	3.8063	3006.2	2.299	8.008
440.00	7.5711	24.1145	4.6021	3647.3	2.273	8.202
445.00	6.7653	28.8110	5.5295	4394.6	2.247	8.388
450.00	5.8101	34.1428	6.5895	5248.6	2.222	8.566
$\ln(p/Pa) = 25.3 - 7543.2/T$		$r^2 = 0.9999$	$\sigma_a = 0.06$	$\sigma_b = 23.5$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 62.7 \pm 0.2$	
Experimento 2						
400.00	10.4912	4.9356	0.8981	663.0	2.500	6.497
405.00	10.3143	6.1731	1.1303	850.1	2.469	6.745
410.00	10.1033	7.6723	1.4134	1078.2	2.439	6.983
415.00	9.8503	9.4697	1.7551	1353.5	2.410	7.210
420.00	9.5407	11.6027	2.1634	1682.5	2.381	7.428
425.00	9.1573	14.1561	2.6551	2078.7	2.353	7.639
430.00	8.6836	17.1962	3.2442	2553.3	2.326	7.845
435.00	8.1082	20.6914	3.9263	3102.8	2.299	8.040
440.00	7.4166	24.7859	4.7302	3750.5	2.273	8.230
445.00	6.5947	29.3482	5.6326	4477.6	2.247	8.407
450.00	5.6271	34.3268	6.6250	5277.2	2.222	8.571
$\ln(p/Pa) = 25.2 - 7486.4/T$		$r^2 = 0.9994$	$\sigma_a = 0.14$	$\sigma_b = 60.7$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 62.2 \pm 0.5$	
Experimento 3						
400.00	10.5772	4.8291	0.8787	647.4	2.500	6.473
405.00	10.4040	6.0569	1.1090	832.9	2.469	6.725
410.00	10.1967	7.5298	1.3871	1057.0	2.439	6.963
415.00	9.9483	9.2992	1.7235	1328.1	2.410	7.191
420.00	9.6437	11.4430	2.1336	1658.5	2.381	7.414
425.00	9.2652	14.0026	2.6263	2055.5	2.353	7.628
430.00	8.7986	16.9768	3.2029	2520.0	2.326	7.832
435.00	8.2284	20.5668	3.9026	3083.8	2.299	8.034
440.00	7.5386	24.7617	4.7256	3746.8	2.273	8.229
445.00	6.7160	29.4257	5.6475	4489.6	2.247	8.410
450.00	5.7446	34.5894	6.6757	5318.1	2.222	8.579
$\ln(p/Pa) = 25.5 - 7594.7/T$		$r^2 = 0.9996$	$\sigma_a = 0.12$	$\sigma_b = 52.6$	$\Delta_f^{\circ} H_m(425.0 K)/kJ \cdot mol^{-1} = 63.1 \pm 0.4$	
<b>Promedio pesado: <math>\langle \Delta_f^{\circ} H_m(4NBAL, 425.0 K) \rangle / kJ \cdot mol^{-1} = 62.7 \pm 0.3</math></b>						

**Tabla 13.**<sup>a</sup> Continuación.

<sup>a</sup>Presión de vapor  $p$  calculada como  $p/\text{Pa} = 80570.5\nu - 60.6$ ,  $\nu = (1/A) \cdot (dm/dt) \cdot (T/M)^{1/2}$ , donde  $A = 2.827 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  calculada del diámetro del crisol de muestra,  $M = 151.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  calculada de las masas atómicas recomendadas por la IUPAC [101]. Incertidumbre en los datos de temperatura de  $\pm 0.01 \text{ K}$ . Los parámetros  $\sigma_a$  y  $\sigma_b$  representan la desviación estándar del intercepto y la pendiente de la función  $\ln p$  vs  $1/T$ . La incertidumbre en los valores de entalpía de vaporización se registró como  $\sigma_b \cdot R$ , mientras que las incertidumbres en los valores de presión de vapor se registraron como  $\sigma_a \cdot \ln p$  [116]. El valor del promedio pesado  $\mu$  y su desviación estándar  $\sigma$ , fueron calculadas con las siguientes formulas:  $\mu = \Sigma(x_i/\sigma_i^2)/\Sigma(1/\sigma_i^2)$  y  $\sigma^2 = N \cdot \sigma_{\mu}^2 = N[1/\Sigma(1/\sigma_i^2)]$ , donde  $x_i$  es cada uno de los  $N$  valores de entalpía de vaporización con su respectiva desviación estándar  $\sigma_i$ . La incertidumbre de cada valor del promedio pesado de la entalpía de vaporización es una incertidumbre estándar.