



Universidad del Mar

Campus Puerto Ángel

Evaluación Termodinámica de 2 Carbazoles y 2 Fenilaminas

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Ambientales

Presenta

Ing. Ernan Adalid Mendoza Ruiz

Director de tesis

Dr. Juan Mentado Morales

Puerto Ángel, Oaxaca, 2018



El presente trabajo se realizó en los Laboratorios de Investigación de la Universidad del Mar, Campus Puerto Ángel y el Laboratorio de Termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, bajo la dirección del Dr. Juan Mentado Morales y contó con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través de una beca nacional con número de apoyo 433558 y una beca mixta.

«El aumento constante de entropía es la ley básica del universo, y al igual que eso, luchar contra la entropía es también la ley básica de la vida.»

Vaclav Havel.

Agradecimientos

De todo corazón, a la mujer que es fuente de inspiración y motivación para seguir adelante, ha caminado a mi lado en buenos y malos senderos, enseñándome a nunca quedarse en el suelo, a sonreír cuando el cielo se queda oscuro, por todo tu esfuerzo, dedicación, paciencia y amor, ¡gracias! mi linda esposa “BRIANDA”.

Agradezco a mis padres Gregorio y María, a mis hermanos Juan, Teresa, Ivan, Brizzio e Isis, gracias por todo su apoyo y por todos esos bellos momentos que hemos compartido.

Gracias a mi director de tesis el Dr. Juan Mentado Morales por todo el tiempo y atención que dedicó a enseñarme y formarme como un profesional, por el apoyo que me dio durante el desarrollo del presente trabajo, por acompañarme en mis malos y sobre todo en los buenos momentos de mi vida, por sus consejos y sobre todo, por esa gran amistad le doy las gracias Dr. Juan.

Al Dr. Henoc gracias por la oportunidad de realizar mi estancia en el Laboratorio de Termoquímica de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

A los chicos del laboratorio de Termoquímica: Fernando, Jaime, Omar y Gastón por compartir conmigo sus conocimientos y experiencia para la realización de este trabajo.

A la comisión revisora: Dr. Alejandro Regalado Méndez, Dr. Ever Peralta Reyes, Dr. Henoc Flores Segura y M. en C. Cervando Sánchez Muñoz, les agradezco a todos ustedes por contribuir con sus enseñanzas para formarme como profesionista y persona, les agradezco por contribuir con sus comentarios y observaciones.

A mis compañeros de clase: Victoria, Blanca, Irene, Liliana, Israel, Rafael y Erick.

PRODUCTOS OBTENIDOS

- Participación en el 2º Coloquio Nacional de Calorimetría, Análisis Térmico y Termoquímica. Llevado a cabo del 6 al 8 de abril de 2016 en la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Participación en el 3^{er} Coloquio Nacional de Calorimetría, Análisis Térmico y Termoquímica. Llevado a cabo del 11 al 13 de abril de 2018 en la Universidad del Mar, Campus Puerto Ángel.
- Artículo: Standard molar enthalpies of formation and phase changes of Tetra-Nphenylbenzidine and 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl. Aceptado y publicado, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, doi/.org/10.1007/s10973-018-7395-4.

Contenido

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | Introducción..... | 1 |
| 2. | Marco teórico..... | 3 |
| 2.1 | Compuestos de estudio | 3 |
| 2.2 | Calorimetría de combustión..... | 5 |
| 2.2.1 | Calibración y validación de un calorímetro de combustión | 6 |
| 2.2.2 | Correcciones de Washburn..... | 8 |
| 2.3 | Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 11 |
| 2.3.1 | Calorímetro diferencial de barrido de flujo de calor | 11 |
| 2.3.2 | Calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia | 12 |
| 2.3.3 | Calibración del DSC..... | 14 |
| 2.3.4 | Determinación de pureza por DSC..... | 15 |
| 2.3.5 | Determinación de la capacidad calorífica por DSC..... | 20 |
| 2.4 | Entalpía de sublimación y vaporización | 24 |
| 2.4.1 | Termogravimetría | 25 |
| 2.4.2 | Corrección de la entalpía al estado estándar | 26 |
| 3. | Antecedentes..... | 30 |
| 4. | Justificación | 32 |
| 5. | Hipótesis..... | 33 |
| 6. | Objetivos..... | 33 |
| 6.1 | Objetivo general..... | 33 |
| 6.2 | Objetivos particulares | 33 |
| 7. | Metodología..... | 34 |
| 7.1 | Calorimetría diferencial de barrido..... | 34 |
| 7.1.1 | Calibración del DSC TA Q2000..... | 34 |
| 7.1.2 | Calibración del DSC 8000 Perkin Elmer..... | 35 |
| 7.1.3 | Purificación de los compuestos de interés | 36 |
| 7.1.4 | Determinación de la pureza, temperatura y entalpía de fusión..... | 38 |
| 7.1.5 | Determinación de la capacidad calorífica..... | 39 |

| | | |
|-------|--|----|
| 7.2 | Calorimetría de combustión..... | 40 |
| 7.2.1 | Calibración y validación del calorímetro..... | 40 |
| 7.2.2 | Combustión de 2 fenilaminas y 2 carbazoles | 40 |
| 7.3 | Presión de vapor y entalpía de sublimación por termogravimetría..... | 42 |
| 8. | Resultados y Discusión..... | 44 |
| 8.1 | Resonancia Magnética Nuclear..... | 44 |
| 8.2 | Calorimetría diferencial de barrido | 53 |
| 8.2.1 | Calibración del DSC..... | 53 |
| 8.2.2 | Pureza, temperatura y entalpía de fusión de los compuestos | 53 |
| 8.2.3 | Capacidad calorífica de los compuestos..... | 58 |
| 8.3 | Calorimetría de combustión..... | 60 |
| 8.4 | Determinación de la entalpía de sublimación | 71 |
| 8.5 | Entalpías de formación en fase gas | 82 |
| 9. | Conclusiones..... | 84 |
| 10. | Referencias | 85 |

Nomenclatura

| | | | |
|-----------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|
| 13BisCB | 1,3-Bis(<i>N</i> -carbazol)benzeno | M | Masa molar |
| 14BisDAB | 1,4-Bis(difenilamino)benzeno | m | Masa |
| 44BisCD | 4,4'-Bis(<i>N</i> -carbazol)-1,1'-difenilo | p | Presión |
| TFB | Tetra- <i>N</i> -fenilbenzidina | | Constante universal de los gases |
| | | R | |
| C_p | Capacidad calorífica a presión cte. | S | Entropía molar parcial |
| DSSC | Dye-Sensitized Solar Cell | ΔG | Energía libre de Gibbs |
| DSC | Calorimetría Diferencial de Barrido | v | Velocidad de pérdida de Masa |
| CDB | Calorímetro Diferencial de Barrido | x | Fracción molar |
| dH/dt | Velocidad de flujo de calor | μ | Potencial químico |
| dm/dt | Velocidad de pérdida de masa | Q | Energía en forma de calor |
| dT/dt | Velocidad de calentamiento | t | Tiempo |
| $\varepsilon(\text{calor})$ | Equivalente calorimétrico | T | Temperatura |
| $\Delta_f H_m^\circ$ | Entalpía de formación molar estándar | T_{fus} | Temperatura de fusión |
| $\Delta_c H_m^\circ$ | Entalpía de combustión molar estándar | T_{eb} | Temperatura de ebullición |
| $\Delta_{\text{sub}} H$ | Entalpía de sublimación | TGA | Análisis Termogravimétrico |
| $\Delta_{\text{vap}} H$ | Entalpía de vaporización | Subíndices y superíndices | |
| $\Delta_{\text{tran}} H$ | Entalpía de transición | g | Gas |
| $\Delta_{\text{fus}} H$ | Entalpía de fusión | cr | Cristal |
| ΔT_c | Incremento de temperatura corregida | ° | Estándar |
| ΔU | Energía interna | l | Líquido |
| ΔU_{IBP} | Energía del proceso isotérmico | s | Sólido |
| $\Delta_c U_m^\circ$ | Energía molar estándar interna de combustión | dis | Disolución |
| ΔU_Σ | Corrección de Washburn | | |
| ΔT_{corr} | Término de corrección | | |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Esquema de las correcciones de Washburn para el cálculo de $\Delta_c U_m^0$. | 9 |
| Figura 2. Estructura interna del horno del CDB de flujo de calor [25]. | 12 |
| Figura 3. a) bucles de control, b) horno con portaceldas del calorímetro diferencial de barrido. | 13 |
| Figura 4. Termograma de fusión del indio usado en la calibración. | 15 |
| Figura 5. Potencial químico de un disolvente (A) en presencia de un soluto. | 16 |
| Figura 6. Región a baja concentración de un diagrama de fases eutéctico simple. | 17 |
| Figura 7. Representación del método de comparación de los tres pasos para la determinación de C_p . | 22 |
| Figura 8. Termograma obtenido por el método de los dos pasos para la determinar la C_p . | 24 |
| Figura 9. Relación entre la $\Delta_{\text{vap}}H(T)$ y la $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{ref}})$. | 27 |
| Figura 10. CDB Q2000 de TA Instrument empleado para determinar la x , T_{fus} y $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$. | 34 |
| Figura 11. CDB 8000 Perkin Elmer empleado para determinar la C_p . | 35 |
| Figura 12. Equipo de sublimación utilizado para la purificación del 14BisDAB y el TFB. | 36 |
| Figura 13. Equipo TGA Q500 de TA Instrument usado para determinar la $\Delta_{\text{vap}}H$. | 42 |
| Figura 14. Espectro de RMN para ^1H e integración de picos del 13BisCB a 300 MHz. | 45 |
| Figura 15. Espectro de RMN para ^{13}C e integración de picos del 13BisCB a 75 MHz. | 46 |
| Figura 16. Espectro de RMN para ^1H e integración de picos del 14BisDAB a 300 MHz. | 47 |
| Figura 17. Espectro de RMN para ^{13}C e integración de picos del 14BisDAB a 75 MHz. | 48 |
| Figura 18. Espectro de RMN para ^1H e integración de picos del TFB a 300 MHz. | 49 |
| Figura 19. Espectro de RMN para ^{13}C e integración de picos del TFB a 75 MHz. | 50 |
| Figura 20. Espectro de RMN de ^1H e integración de picos del 44BisCD a 500 MHz. | 51 |
| Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C e integración de picos del 44BisCD a 125 MHz. | 52 |
| Figura 22. Termograma de fusión del 44BisCD. | 54 |
| Figura 23. Termograma de fusión del TFB. | 54 |
| Figura 24. Termograma de fusión del 14BisDAB purificado por sublimación a vacío. | 56 |
| Figura 25. Termograma de fusión del 14BisDAB recristalizado. | 56 |
| Figura 26. Termograma de fusión del 13BisCB recristalizado en tolueno. | 57 |
| Figura 27. Termograma característico obtenido por el método de los dos pasos. | 58 |

Figura 28. Dependencia lineal de la ecuación $\ln((dm/dt) \cdot T^{1/2}) = C' - \Delta_{\text{vap}}H/RT$ para las 4 series de experimentos de los compuestos 44BisCD (lado izquierdo) y TFB (lado derecho). 76

Figura 29. Dependencia lineal de la ecuación $\ln((dm/dt) \cdot T^{1/2}) = C' - \Delta_{\text{vap}}H/RT$ para las 4 series de experimentos de los compuestos 13BisCB (lado izquierdo) y 14BisDAB (lado derecho). 81

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Estructura, fórmula condensada y masa molar de los compuestos de estudio. | 4 |
| Tabla 2. Materiales de referencia empleados para la calibración de un CDB [28]. | 14 |
| Tabla 3. Métodos de calentamiento utilizados para la determinación de pureza en el CDB de flujo de calor. | 38 |
| Tabla 4. Intervalo de temperatura utilizado en la determinación de la C_p de los compuestos de estudio. | 39 |
| Tabla 5. Intervalo de temperatura utilizado en la determinación de la $\Delta_{\text{vap}}H$ de los compuestos de estudio. | 43 |
| Tabla 6. Comparación entre datos obtenidos de la calibración con los valores recomendados. | 53 |
| Tabla 7. Resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión del 44BisCD. | 55 |
| Tabla 8. Resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión del TFB. | 55 |
| Tabla 9. Resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión del 14BisDAB. | 57 |
| Tabla 10. Resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión del 13BisCB. | 58 |
| Tabla 11. Comparación de la C_p del 44BisCD y el TFB. | 59 |
| Tabla 12. Comparación de la C_p del 44BisCD y el TFB. | 60 |
| Tabla 13. Propiedades físicas de los compuestos estudiados. | 61 |
| Tabla 14. Resultados de los experimentos de calibración con ácido benzoico (NIST 39j) a 298.15 K y 0.1 MPa. | 62 |
| Tabla 15. Resultados de los experimentos de combustión 1,4 bis(difenilamino)benceno a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa. | 63 |
| Tabla 16. Resultados de los experimentos de combustión 1,3 bis(<i>N</i> -carbazol)benceno a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa. | 64 |
| Tabla 17. Resultados de los experimentos de combustión 4,4Bis(<i>N</i> -carbazol)1,1´difenilo a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa. | 65 |
| Tabla 18. Resultados de los experimentos de combustión Tetra- <i>N</i> -fenilbencidina a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa. | 66 |
| Tabla 19. Energía y entalpía de combustión molar estándar, entalpía de formación molar estándar de los compuestos estudiados, a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa. | 69 |

| | |
|--|----|
| Tabla 20. Masa, velocidad de pérdida de masa e intervalo de temperatura de 610 a 640 K para el cálculo de la entalpía de vaporización del 44BisCD. | 71 |
| Tabla 21. Masa, velocidad de pérdida de masa e intervalo de temperatura de 560 a 590 K para el cálculo de la entalpía de vaporización del TFB. | 73 |
| Tabla 22. Masa, velocidad de pérdida de masa e intervalo de temperatura de 550 a 580 K para el cálculo de la entalpía de vaporización del 13BisCB. | 76 |
| Tabla 23. Masa, velocidad de pérdida de masa e intervalo de temperatura de 500 a 530 K para el cálculo de la entalpía de vaporización del 14BisDAB. | 78 |
| Tabla 24. Valores de las entalpías de vaporización a la temperatura media experimental, entalpías de vaporización a la temperatura de fusión, entalpías de sublimación a la temperatura de fusión y entalpías de sublimación a 298.15 K. | 82 |
| Tabla 25. Entalpías de sublimación, entalpías de formación molar estándar en fase cristalina y gaseosa de los compuestos estudiados a 298.15 K. | 83 |

1. Introducción

La energía es uno de los pilares fundamentales de la vida del hombre, debido a que nos ayuda a realizar nuestras actividades diarias permitiendo así un desarrollo social y económico. La energía tiene una larga historia, la Física, la define como: “la capacidad de un sistema para realizar un trabajo” [1]. Actualmente la obtención de energía es por fuentes naturales no renovables como el petróleo, el carbón, el gas, el agua, entre otras, también existen fuentes de energía renovables como el viento, biocombustibles y la radiación solar las cuales pueden ser transformadas y aprovechadas por el hombre.

En la actualidad, la síntesis química ha generado una enorme cantidad de compuestos químicos con diversas aplicaciones en áreas como la medicina, biotecnología, ambiental, industrial, electrónica, entre otras. En el área ambiental se ha desarrollado una gran investigación en la obtención de energía mediante fuentes de energía renovable con el fin de disminuir la contaminación generada por los combustibles fósiles. Una de estas investigaciones se centra en el uso de compuestos orgánicos en celdas solares. Sin embargo, a pesar de la importancia de estos compuestos es difícil encontrar información sobre sus propiedades termodinámicas y la que se encuentra es escasa, impidiendo la caracterización energética de estos.

En este punto, la termodinámica, ciencia que se encarga de estudiar las transformaciones de la energía, permite relacionar las propiedades físicas de la materia de los sistemas macroscópicos así como los intercambios de energía que se llevan en estos. A través de propiedades como la energía interna (volumen constante), entalpía (presión constante), entropía, capacidad calorífica y energías de cambio de fase nos permiten medir la cantidad de energía asociada a un proceso [2]. De la termodinámica, la termoquímica una de sus ramas, se encarga de estudiar las características energéticas de un proceso físico o químico, relacionando directamente la variación de energía con los cambios que ocurren a nivel molecular. Esto se debe a que la energía asociada con una molécula depende de los átomos, ángulos y longitudes de enlace que forman la estructura molecular.

Existen métodos de estimación que permiten conocer la energía asociada a la estructura molecular, uno de estos es el de Benson y Bus basado en la aditividad de grupos funcionales dando buenos resultados para compuestos alifáticos y alicíclicos gaseosos [3]. La metodología G2 y G2 (MP2) es otro método de estimación, éste tiene como base las energías

totales de las moléculas en sus estados de equilibrio y combina valores experimentales y teóricos. Experimentalmente, el análisis térmico y la calorimetría son técnicas para la cuantificación de propiedades termodinámicas de compuestos. El análisis térmico es una serie de técnicas en donde las propiedades térmicas de un material son medidas en función del tiempo, mientras que en las técnicas calorimétricas la propiedad que se mide es el calor [4].

En el presente trabajo se determinó las propiedades termodinámicas de 4 compuestos orgánicos; el 1,3-Bis(*N*-carbazol)benzeno y el 4,4'-Bis(*N*-carbazol)-1,1'-difenilo, estos se emplean como colorantes orgánicos y en la última década, han sido estudiados por su capacidad en el transporte de electrones lo que los hace buenos candidatos a ser empleados en celdas solares, las cuales se han denominado celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) [5], los otros dos compuestos estudiados son el 1,4-Bis(difenilamino)benzeno y el Tetra-*N*-fenilbenzidina los cuales presentan la mismas características que los dos carbazoles [6].

Las propiedades termodinámicas de estos cuatro compuestos fueron estudiadas por técnicas de análisis térmico y calorimetría de combustión de bomba estática. A partir de las propiedades termodinámicas se hace una comparación de los 4 compuestos y a través de éstas se establece una relación de acuerdo con la estructura y la energía que pueden liberar o absorber cada uno de ellos.

2. Marco teórico

2.1 Compuestos de estudio

Actualmente la crisis del petróleo ha hecho que la comunidad científica trabaje en nuevos métodos para la obtención de energía, el agua, el viento y el sol se han vuelto fuentes primordiales en el abastecimiento de energía de manera natural al ser renovables, limpias y económicas.

Particularmente, la energía solar ha tenido un auge en las últimas décadas, su uso a través de celdas solares fotovoltaicas permiten aprovechar la radiación del sol para generar electricidad. Su estudio comenzó con Henry Becquerel quien generó una corriente al iluminar dos electrodos de platino, cubiertos con bromuro o cloruro de plata sumergidos en una solución acuosa. Posteriormente, en 1873 y 1876, Smith y Adams hicieron los primeros reportes de fotoconductividad trabajando con selenio. Pero no fue hasta 1954 en los laboratorios Bell cuando se desarrolló la primera celda inorgánica basada en silicio con una eficiencia del 6%, posteriormente se usó silicio en forma cristalina aumentando la eficiencia hasta un 24% [7].

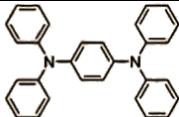
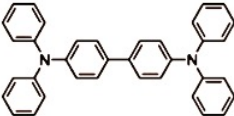
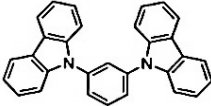
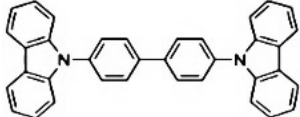
Sin embargo, en 1906 Pochettino estudió el antraceno como el primer compuesto orgánico que presentaba la característica de ser fotoconductor. Esto generó un aumento en la investigación en fotoconductividad con compuestos orgánicos y así en 1960 se descubrió que muchos colorantes como el azul de metileno presentaban estas propiedades [8]. Una década después con el trabajo pionero de Tang y VanSlyke se generó una investigación tanto en la creación de celdas con compuestos orgánicos, como en la química, física y ciencia de estos materiales, dando como resultado el uso de compuestos orgánicos como semiconductores en celdas solares, conocidos ahora como Diodo Orgánico Emisor de Luz (OLED) [9]. Existe una gama de materiales orgánicos que pueden ser utilizados en celdas solares como semiconductores y representan una alternativa menos costosa que los semiconductores inorgánicos basados en silicio.

Los polímeros conjugados son atractivos debido a que las técnicas de síntesis resultan menos costosa, éstos pueden ser colorantes poliaromáticos, semiconductores orgánicos de tipo-n y

tipo-p, y tiofenos. Los compuestos de estudio en esta investigación son derivados de carbazoles y fenilaminas, estos son: el 1,3-Bis(*N*-carbazol)benceno, el 4,4'-Bis(*N*-carbazol)-1,1'-difenilo, el 1,4-Bis(difenilamino)benceno y el Tetra-*N*-fenilbenzidina compuestos con capacidad semiconductoras factibles a ser utilizados en celdas solares [10].

En la tabla 1 se muestra la estructura de cada compuesto, su fórmula condensada y su masa molar respectivamente.

Tabla 1. Estructura, fórmula condensada y masa molar de los compuestos de estudio.

| Compuesto | Estructura | Fórmula Condensada | M (g·mol ⁻¹) |
|---|---|--|-------------------------------|
| 1,4-Bis (difenilamino) benceno |  | C ₃₀ H ₂₄ N ₂ | 412.52 |
| Tetra- <i>N</i> -fenilbenzidina |  | C ₃₆ H ₂₈ N ₂ | 488.62 |
| 1,3-Bis(<i>N</i> -carbazol) benceno |  | C ₃₀ H ₂₀ N ₂ | 408.49 |
| 4,4'-Bis(<i>N</i> -carbazol)-1,1'-difenilo |  | C ₃₆ H ₂₄ N ₂ | 484.59 |

Los dos primeros compuestos mostrados en la tabla 1 presentan una unidad estructural amina lo que permite que se puedan incorporar en una gama amplia de moléculas pequeñas y polímeros. Muchas de las aminas resultantes son materiales fotoconductores en los cuales el donante de electrones es el átomo de hidrógeno de la amina. Los otros dos compuestos son derivados del carbazol, este grupo de compuestos han sido objeto de muchas investigaciones debido a que son de bajo costo, presentan buena estabilidad química además de presentar una sustitución fácil del átomo de nitrógeno con una gama amplia de grupos funcionales, permitiéndoles así una mejor solubilidad y un mayor ajuste en sus propiedades electrónicas y ópticas [11].

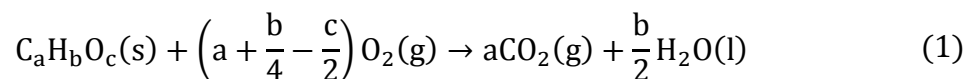
La estabilidad térmica es importante debido a que una de las razones principales de la degradación del dispositivo OLED es el cambio de la morfología en las capas orgánicas causado por el calentamiento originado por el efecto Joule durante el funcionamiento del dispositivo. Por lo tanto la mejora en la estabilidad térmica del dispositivo OLED es importante al ser un factor de peso cuando es operado [12]. Existen técnicas que nos permiten conocer la estabilidad térmica de compuestos orgánicos, técnicas de análisis térmico como la calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico, estas técnicas son empleadas para determinar propiedades energéticas de cambio de fase, de formación y de direccionalidad, propiedades con las cuales se logra establecer la estabilidad térmica y relativa de diferentes compuestos.

2.2 Calorimetría de combustión

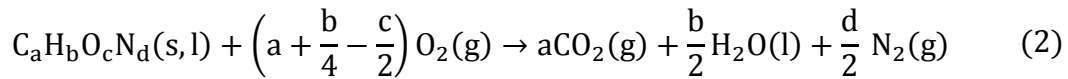
La calorimetría de combustión es una técnica calorimétrica empleada para determinar la energía de combustión de un compuesto ($\Delta_c u$) en una reacción de combustión. Esta, consiste en la oxidación completa de una sustancia (combustible) en presencia de un exceso de un material oxidante (carburante), usualmente oxígeno [13].

La energía de combustión molar estándar $\Delta_c U^\circ$ se define como la energía necesaria para oxidar completamente un mol del compuesto orgánico con la cantidad estequiométrica necesaria de oxígeno en condiciones estándar y a una temperatura de referencia de 298.15 K, tanto para reactivos como para productos [14].

En la ecuación 1 se muestra la reacción de combustión general de un compuesto orgánico formado por carbono, hidrógeno y oxígeno (CHO), los productos obtenidos son dióxido de carbono gaseoso y agua líquida:



Para compuestos que contienen nitrógeno en su estructura CHON, además de $CO_2 (g)$ y $H_2O (l)$ se obtiene N_2 gaseoso. Esta reacción se muestra en la ecuación 2 [15].



El equipo utilizado para determinar el cambio en la energía que experimenta un sistema en un proceso de combustión es conocido como calorímetro de combustión. En éste equipo la reacción se lleva a cabo dentro de un recipiente cerrado conocido como bomba calorimétrica, ésta se encuentra dentro del calorímetro el cual está rodeado por un fluido térmico donde se transfiere la energía que se libera por la reacción. Finalmente, el calorímetro se encuentra aislado de los alrededores a través de una chaqueta con el objetivo de disminuir el intercambio de energía del sistema hacia sus alrededores [16].

2.2.1 Calibración y validación de un calorímetro de combustión

Todos los instrumentos y equipos utilizados para medir una magnitud física como masa, volumen, fuerza, corriente eléctrica, etc., necesitan una calibración, esta se define como: “la comparación de un estándar de medición, o de un equipo, con un estándar o equipo de mayor exactitud, para detectar y cuantificar imprecisiones y reportarlas o eliminarlas mediante un ajuste” [17]. En este sentido, la calibración del calorímetro es una actividad importante dentro de la medición de energías de combustión, ya que establece la relación del valor medido por el equipo, con un valor establecido, dando validez a la medición.

La calibración del calorímetro consiste en determinar la capacidad calorífica del equipo cuyo valor dependerá del tamaño y material con el que este hecho. Esta capacidad calorífica se denomina equivalente calorimétrico ($\epsilon(\text{calor})$) [18] el cual relaciona la energía asociada al sistema y el incremento de temperatura asociado al mismo y se calcula con la ecuación 3:

$$\epsilon(\text{calor}) = \frac{Q}{\Delta T_c} \quad (3)$$

Donde Q , es el calor añadido al sistema (calorímetro), ΔT_c es el incremento de temperatura corregida y $\epsilon(\text{calor})$ es el equivalente calorimétrico del equipo. El $\epsilon(\text{calor})$ se puede determinar por uno de los siguientes métodos:

1. Determinación del incremento de temperatura del sistema producido por la adición de una cantidad de energía eléctrica cuantificada.
2. Determinación del aumento de temperatura a través de la combustión de una cantidad de sustancia de referencia (estándar) en una bomba calorimétrica bajo ciertas condiciones de presión y temperatura.

El ácido benzoico, es usado como estándar primario para realizar la calibración de los sistemas calorimétricos y obtener su equivalente calorimétrico ($\epsilon(\text{calor})$). Por otra parte, también, se utilizan estándares secundarios para confirmar que el calorímetro de combustión funcione correctamente y que los valores que se obtengan sean fiables y constantes en la determinación de las energías de combustión correspondientes. Estos compuestos deben de cumplir al igual que el ácido benzoico con las siguientes condiciones:

- Deben ser sólidos estables y fáciles de purificar.
- No deben ser volátiles a temperatura ambiente.
- No deben absorber humedad de la atmósfera.
- Deben quemarse completamente en condiciones experimentales.

2.2.2 Correcciones de Washburn

La energía que se libera en una reacción de combustión se encuentra en condiciones experimentales, por lo tanto, es necesario hacer una serie de correcciones para poder reportarla en condiciones estándar ($p^{\circ} = 1$ bar) y a una temperatura de referencia (usualmente de 298.15 K). Estas correcciones llamadas de Washburn consisten en una serie de 100 pasos divididos en 3 etapas, descritas a continuación:

- I. Caracterización del estado inicial y final de la reacción de combustión. Esta etapa engloba del paso 1 al 67 en el cual se introducen las masas y las propiedades físicas de todos los componentes que participan en la reacción tales como: la masa molar (M), densidad (ρ), la masa de muestra y auxiliar utilizado entre otros, así también se registran datos del volumen de la bomba (V) y presión inicial (P_i).
- II. Registro de factores energéticos y datos calorimétricos. Esta etapa va del paso 68 al 80, se registran las capacidades caloríficas, el factor de variación de la energía en función de la presión de todos los compuestos y materiales que participan en la reacción. También se agregan las energías de combustión del material auxiliar empleado (algodón), el $\varepsilon(\text{calor})$ determinado previamente en el proceso de calibración, la temperatura inicial y final de la reacción y el factor de corrección del incremento de temperatura (ΔT_{corr}).
- III. Cálculo de la energía de combustión en condiciones estándar. Esta etapa incluye los pasos del 81 hasta el 100, en esta etapa se determina la contribución energética de todos los procesos que se llevan a cabo dentro de la bomba [19].

Debido a que la energía interna de combustión es una función que depende del estado inicial y final del sistema y no de la trayectoria, a decir una función de estado, se pueden trazar rutas alternas para su determinación como la que se plantea en la figura 1.

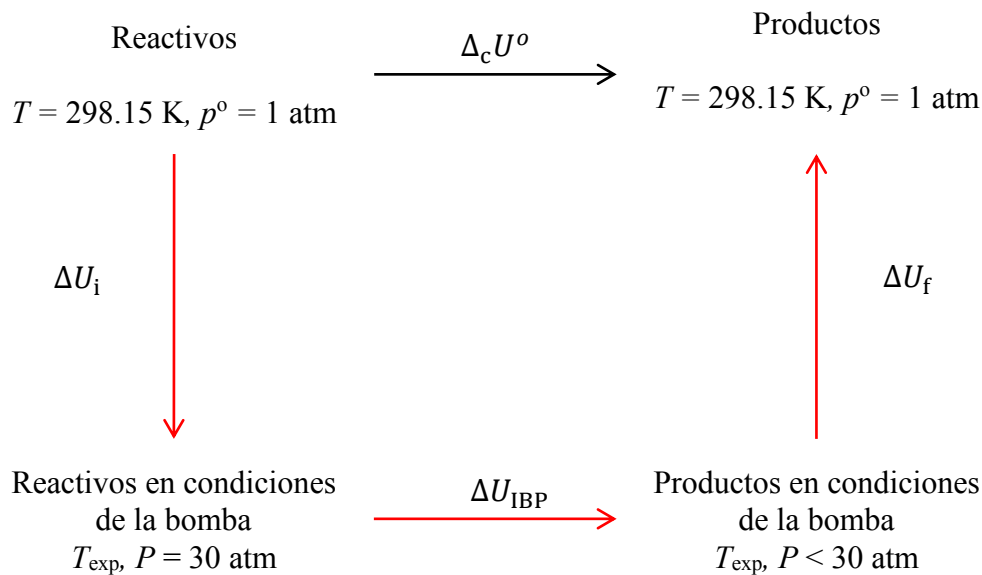


Figura 1. Esquema de las correcciones de Washburn para el cálculo de $\Delta_c U_m^o$.

Al seguir la ruta de color rojo planteada en la figura 1, se puede llevar a reactivos y productos de condiciones experimentales a condiciones estándar a través de las correcciones energéticas respectivas, y con esto es posible obtener la energía de combustión en condiciones estándar mediante la ecuación 4:

$$\Delta_c U^o = \Delta U_{IBP} + \Delta U_i + \Delta U_f \quad (4)$$

Donde ΔU_{IBP} es la energía del proceso de combustión en condiciones isotérmicas, ΔU_i y ΔU_f son los términos correspondientes a las correcciones de Washburn en las condiciones iniciales y finales respectivamente. La aplicación de la ecuación 4 permite conocer la energía de combustión en condiciones estándar ($\Delta_c U^o$) a la temperatura de 298.15 K [20].

Conociendo la energía de combustión en condiciones estándar, es posible determinar la entalpía bajo las mismas condiciones a partir de la ecuación de la primera ley de la termodinámica [21], expresada en la ecuación 5:

$$H = U + pV \quad (5)$$

Donde U es la energía interna, p la presión y V el volumen. Considerando una reacción de combustión que se lleve a cabo bajo las condiciones expresadas en la ecuación 6, se tiene que

para cada estado: $H_1 = U_1 + p_1V$ y $H_2 = U_2 + p_2V$, en consecuencia, el cambio de entalpía para una reacción de combustión queda expresada , por la ecuación 7:

$$\text{reactivos } (T, V, p_1) \rightarrow \text{productos } (T, V, p_2) \quad (6)$$

$$\Delta_c H^o = \Delta_c U^o + V(p_2 - p_1) \quad (7)$$

Considerando que el gas producido en la reacción de combustión se describe por la ecuación del gas ideal ($pV=nRT$) y que en dicha reacción de combustión se consumen y producen especies gaseosas, existe un cambio de presión, tal que: $p_1= n_iRT/V$ y $p_2= n_fRT/V$, donde: n_1 y n_2 es la cantidad de sustancia de reactivos y productos respectivamente. Al sustituir p_1 y p_2 en la ecuación 7, la ecuación de la variación de entalpía queda expresada por la ecuación 8:

$$\Delta_c H^o = \Delta_c U^o + \Delta nRT \quad (8)$$

Donde $\Delta_c H^o$ es la entalpía de combustión molar estándar, $\Delta_c U^o$ es la energía de combustión molar estándar, T es la temperatura igual a 298.15 K, R es la constante universal de los gases y Δn es el cambio de la cantidad de especies gaseosas en la reacción y se calcula con la ecuación 9:

$$\Delta n = \sum v_f(\text{gas}) - \sum v_i(\text{gas}) \quad (9)$$

Donde v_i y v_f son los coeficientes estequiométricos iniciales y finales de la reacción de combustión, respectivamente. Posteriormente, la entalpía de formación estándar se puede calcular a partir de las entalpía de combustión estándar bajo las mismas condiciones de presión y temperatura al aplicar la ley de Hess [22]. En ésta se establece que si se transforma un conjunto específico de reactivos a un conjunto específico de productos, la energía que libera o absorbe es independiente del número de etapas de la reacción, como se muestra en la ecuación 10:

$$\Delta_c H_m^o = \sum_{i=1}^n v_i \Delta_f H^o(\text{productos}) - \sum_{j=1}^n v_j \Delta_f H^o(\text{reactivos}) \quad (10)$$

2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica termoanalítica con la cual se pueden medir diferencias de energía en un proceso físico o químico, entre una muestra y una referencia en función de la temperatura [23]. Esta técnica permite determinar el porcentaje de pureza de un compuesto, la temperatura de fusión (T_{fus}) y de ebullición (T_{eb}), capacidad calorífica (C_p), entalpía de fusión ($\Delta_{\text{fus}}H$), empleando pequeñas cantidades de muestra sólida o líquida [24]. La técnica utiliza un calorímetro diferencial de barrido (CDB), el cual dependiendo del método de medición puede ser de flujo de calor o de compensación de potencia.

2.3.1 Calorímetro diferencial de barrido de flujo de calor

El CDB de flujo de calor mide la velocidad de flujo de calor entre una muestra y una referencia cuando ambos están en un ambiente controlado. En el CDB de flujo de calor, la muestra se coloca en una celda y se cierra herméticamente, también se coloca una celda de referencia, esta última se encuentra vacía. Ambas celdas se colocan en un disco termoeléctrico con dos plataformas, una para cada celda, todo esto colocado dentro del horno del equipo como se muestra en la figura 2 [25].

En el CDB de flujo de calor el intercambio de calor se mide con una resistencia térmica a través de un circuito bien definido. La señal que se mide es una diferencia de temperatura la cual determina la intensidad de intercambio de calor, y la velocidad de flujo de calor es proporcional a la diferencia de temperatura [4].

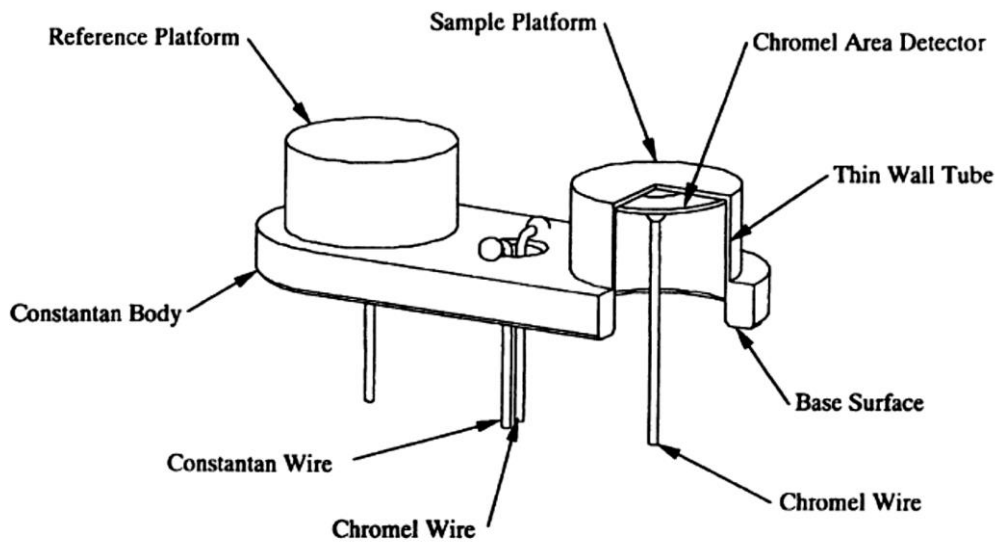


Figura 2. Estructura interna del horno del CDB de flujo de calor [25].

En los equipos comerciales, la trayectoria de intercambio de calor se mide de diferentes maneras [4, 26]. Los sistemas de medición más importantes son:

- I. Sistema de medición tipo disco: El intercambio de calor tiene lugar a través de un disco que sirve como soporte de la muestra sólida.
- II. Sistema de medición de tipo cilindro: El intercambio de calor entre las cavidades de la muestra cilíndrica y el horno se lleva a cabo a través de una trayectoria con baja conductividad térmica (a menudo una termopila).
- III. Sistema de medición de tipo torre: El intercambio de calor tiene lugar a través de pequeños cilindros huecos que sirven como soporte de la muestra.

2.3.2 Calorímetro diferencial de barrido de compensación de potencia

En los equipos de compensación de potencia, la muestra y la referencia se calienta mediante elementos calefactores individuales. Su funcionamiento se basa en el principio de “balance nulo de temperatura”.

El sistema está dividido en dos bucles distintos, uno de los cuales controla la temperatura del sistema de manera que la temperatura de la muestra y la referencia aumenten a una velocidad

predeterminada. El segundo bucle tiene como función asegurar que si existe una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, se modifique la potencia de entrada con el fin de anular la diferencia de temperatura. De este modo la temperatura de los portaceldas se mantiene igual al modificar la potencia de calentamiento [27].

En la Figura 3 se muestra un esquema de los bucles de control del CDB y el diseño de los portaceldas. Donde M y R representan los portaceldas de la muestra y el de la referencia respectivamente, 1 es la resistencia que controla la temperatura media y 2 es la resistencia que realiza la función compensadora.

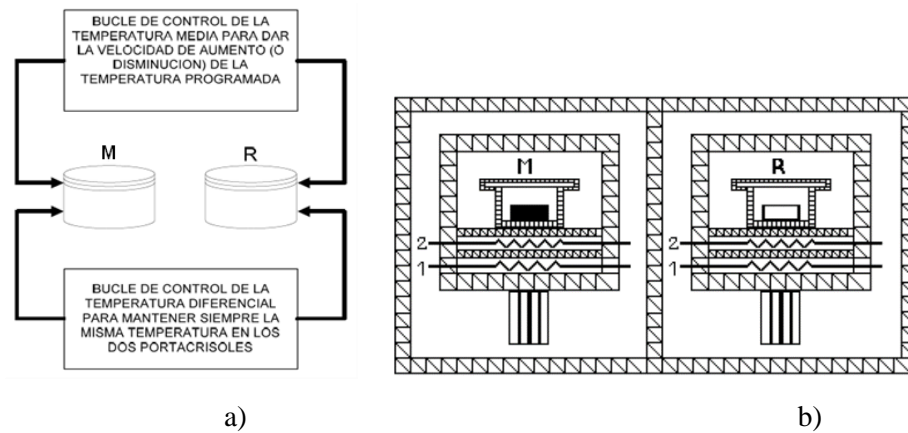


Figura 3. a) bucles de control, b) horno con portaceldas del calorímetro diferencial de barrido.

2.3.3 Calibración del DSC

Al igual que el calorímetro de combustión, es necesario realizar una calibración al CDB previo al análisis de los compuestos de interés, esto con el fin de evitar errores sistemáticos. Las condiciones experimentales de la calibración y de la medición deben coincidir en la cantidad de energía medida, el intervalo de temperatura y las condiciones del experimento. En todo proceso de calibración se utilizan materiales de referencia, éstos deben ser fáciles de obtener en estado puro, su entalpía y temperatura de fusión deben estar reportados, deben ser estables, no higroscópicos ni volátiles, tienen que ser de fácil manipulación, además no deben de reaccionar con el material del instrumento. En la tabla 2 se muestran los estándares usados para la calibración del CDB [28].

Tabla 2. Materiales de referencia empleados para la calibración de un CDB [28].

| Materiales de referencia | Clasificación | $\frac{M}{\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{J}\cdot\text{g}^{-1}}$ |
|--------------------------|---------------|--|-----------------------------------|---|
| Indio | Primario | 114.818 | 429.75 | 28.6 |
| Estaño | Primario | 118.710 | 505.08 | 60.4 |
| Galio | Secundario | 69.723 | 302.91 | 79.9 |
| Bismuto | Secundario | 298.9804 | 544.55 | 53.8 |
| Zinc | Secundario | 65.39 | 692.68 | 107.4 |
| Aluminio | Secundario | 26.9815 | 933.47 | 398.1 |
| Nitrato de sodio | Terciario | 84.9947 | 580 | 178.0 |

El equipo se debe calibrar en temperatura y energía con la finalidad de obtener una constante de calibración (k) [29]. Esta calibración consiste en realizar una prueba empleando un estándar primario, generalmente indio (tabla 2). De la prueba se obtiene un termograma como el que se observa en la figura 4.

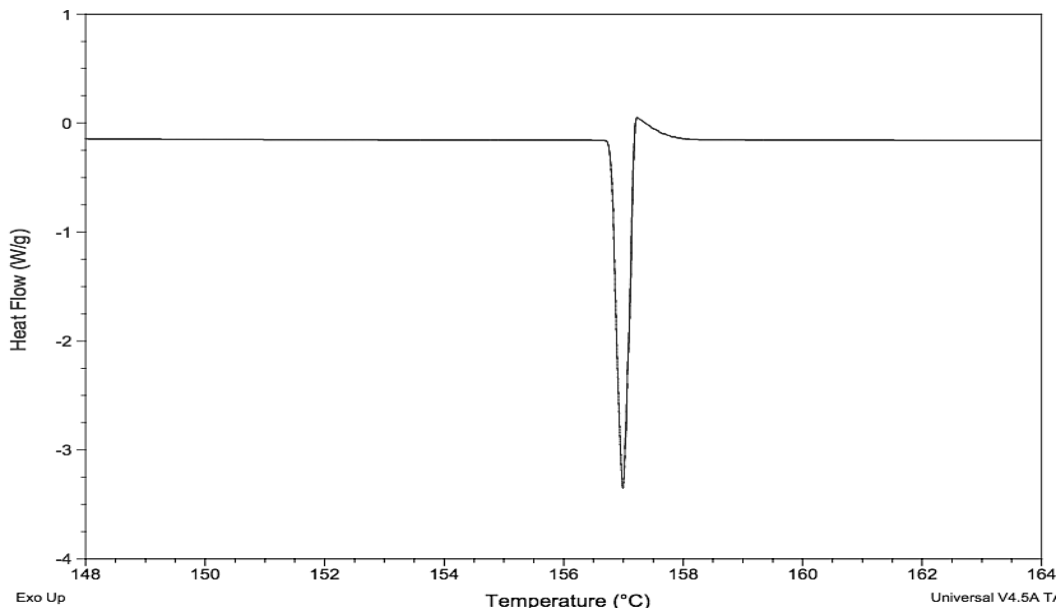


Figura 4. Termograma de fusión del indio usado en la calibración.

La constante dependerá de la geometría y conductividad térmica del portamuestra, la temperatura, la presión y del material de referencia empleado, ésta se expresa en la ecuación 11.

$$k = \frac{\Delta_{\text{fus}}H \cdot m}{A_c} \quad (11)$$

Donde A_c es el área bajo la curva en m^2 , m es la masa del material empleado en g, $\Delta_{\text{fus}}H$ es la entalpía de fusión del material de referencia en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Una vez obtenido el coeficiente de calibración, se pueden determinar los valores de entalpía de fusión para otras sustancias a partir de la ecuación 10, dado que m y A_c son valores que se conocen.

2.3.4 Determinación de pureza por DSC

La calorimetría diferencial de barrido permite determinar la pureza de un compuesto, característica importante dado que las propiedades termodinámicas que se determinan dependen específicamente de la cantidad de sustancia. La técnica es capaz de determinar impurezas del orden del 0.01% molar [30]. El fundamento teórico para obtener la pureza de

un compuesto es la medición del descenso de la temperatura de solidificación de una muestra, como se muestra en la figura 5.

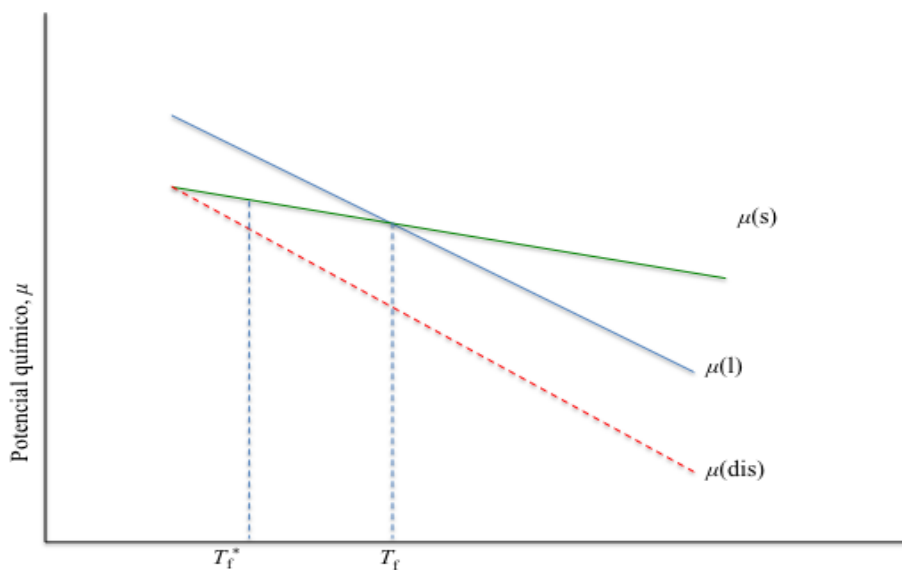


Figura 5. Potencial químico de un disolvente (A) en presencia de un soluto.

Esto quiere decir que cuando se agrega un soluto B a un disolvente A, la temperatura de fusión de la sustancia A disminuye. La disminución del potencial químico de un líquido tiene mayor efecto sobre la temperatura de solidificación que sobre su temperatura de ebullición. El sistema más simple es aquel en el que la impureza forma un solución ideal es decir un sistema eutéctico el cual se muestra en la figura 6.

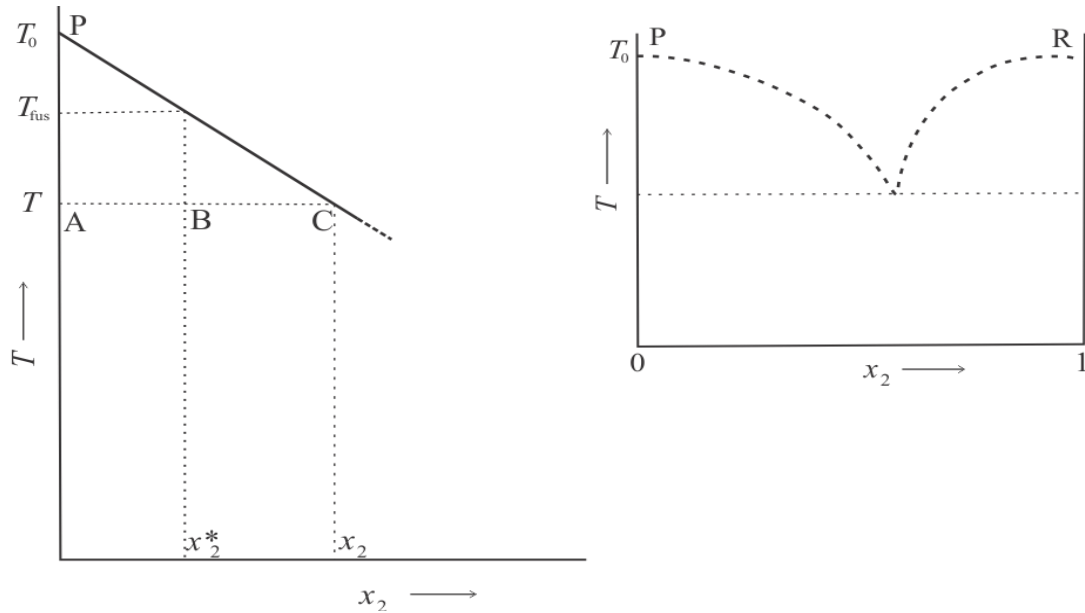


Figura 6. Región a baja concentración de un diagrama de fases eutéctico simple.

La disminución de la temperatura de solidificación del disolvente (A) en este caso la muestra se debe a la presencia de una impureza (soluto B) [31].

La condición de equilibrio en el punto de congelación estándar se debe a que los potenciales químicos del sólido puro $\mu_{A(s)}$ y la disolución $\mu_{A(dis)}$ son iguales como se muestra en la ecuación 12:

$$\mu_{A(s)}^{\circ} = \mu_{A(dis)}^{\circ} = \mu_{A(l)}^{\circ}(T, P) + RT \cdot \ln a_A \quad (12)$$

Donde a_A es la actividad de A, una especie de fracción molar efectiva. Diferenciando la ecuación 12 con respecto a la temperatura se obtiene la ecuación 13 y 14:

$$\frac{d\mu_{A(s)}^{\circ}}{dT} = \frac{d\mu_{A(l)}^{\circ}}{dT} + R \ln a_A \frac{dT}{dT} + RT \frac{d \ln a_A}{dT} \quad (13)$$

$$\frac{d\mu_{A(s)}^{\circ}}{dT} = \frac{d\mu_{A(l)}^{\circ}}{dT} + R \ln a_A + RT \frac{d \ln a_A}{dT} \quad (14)$$

Se sabe que $d\mu/dT = -S^{\circ}$, una magnitud molar parcial, al sustituir $-S^{\circ}$ en la ecuación 14 se obtiene la ecuación 15:

$$-S_{A(s)}^{\circ} = -S_{A(l)}^{\circ} + R \ln a_A + RT \frac{d \ln a_A}{dT} \quad (15)$$

Al despejar $R \ln a_A$ de la ecuación 12 y sustituyendo en la ecuación 15 se obtiene la ecuación 16:

$$-S_{A(s)}^{\circ} = -S_{A(l)}^{\circ} + \frac{\mu_{A(s)}^{\circ} - \mu_{A(l)}^{\circ}}{T} + RT \frac{d \ln a_A}{dT} \quad (16)$$

Reorganizando y dejando todo en función de la actividad de A se obtiene la ecuación 17:

$$\frac{d \ln a_A}{dT} = \frac{-S_{A(s)}^{\circ} + S_{A(l)}^{\circ}}{RT} - \frac{\mu_{A(s)}^{\circ} - \mu_{A(l)}^{\circ}}{RT^2} \quad (17)$$

Reordenando términos obtenemos la ecuación 18

$$\frac{d \ln a_A}{dT} = \frac{(\mu_{A(l)}^{\circ} + S_{A(l)}^{\circ} T) - (\mu_{A(s)}^{\circ} + S_{A(s)}^{\circ} T)}{RT^2} \quad (18)$$

El potencial químico de una sustancia en una mezcla se define en la ecuación 19

$$\mu_A = \frac{dG_A}{dn_A} \quad (19)$$

Ahora, para una sustancia pura el potencial químico es la energía de Gibbs molar de la sustancia por lo tanto $\mu_A^{\circ} = G_A^{\circ}$. Así mismo la energía de Gibbs, la entalpía y la entropía se relacionan mediante la ecuación 20

$$H = G + TS \quad (20)$$

Sustituyendo la ecuación 20 en la ecuación 18 y aplicando $\mu_A^{\circ} = G_A^{\circ}$ se obtiene la ecuación 21:

$$\frac{d \ln a_A}{dT} = \frac{H_{A(l)}^{\circ} - H_{A(s)}^{\circ}}{RT^2} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^{\circ}}{RT^2} \quad (21)$$

Al resolver la ecuación 21 obtenemos la ecuación 22.

$$d \ln a_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^\circ}{RT^2} dT \quad (22)$$

Integrando y evaluando entre los límites cuando $a_A = 1$ y $T = T_o$ cuando es solo el componente puro, es decir no se forman sólidos, y de $a_A = a_A$ y $T = T$ asumiendo que la entalpía de fusión es independiente del intervalo de temperatura se obtiene la ecuación 23:

$$\ln a_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \quad (23)$$

En una disolución ideal $a_A = x_A$, así mismo del sistema eutéctico formado por x_A (componente puro) y x_B (impureza) los cuales son miscibles en la fase líquida e inmiscibles en la fase sólida, la fracción molar de x_A se puede calcular mediante la ecuación 24:

$$\ln(x_A) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \quad (24)$$

Donde T_o es la temperatura de fusión de la sustancia pura en K, T es la temperatura de fusión de la sustancia impura en K, R es la constante universal de los gases dada en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ es la entalpía de fusión molar estándar de x_A en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Considerando que la solución está completamente diluida, es decir que $\ln(x_A) = \ln(1-x_B)$ y que $\ln(1-x_B) \approx -x_B$ se puede reescribir la ecuación 24 en términos de la fracción molar de x_B , así mismo como se considera una solución diluida ideal es decir que $T \approx T_o$, se obtiene la ecuación 25:

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^\circ}{R} \left(\frac{T_o - T}{T_o^2} \right) \quad (25)$$

La expresión se conoce como ecuación de van't Hoff, la cual relaciona la disminución de la temperatura de fusión del componente puro con la cantidad de impureza involucrada [32].

2.3.5 Determinación de la capacidad calorífica por DSC

La capacidad calorífica es una propiedad macroscópica relacionada con las propiedades microscópicas de las sustancias, el conocerla proporciona información sobre la estructura molecular de un compuesto. Es un parámetro muy importante dado que se emplea en el cálculo de las correcciones al estado estándar de los datos experimentales que se obtienen de la calorimetría de combustión.

La capacidad calorífica se define como la energía en forma de calor que se requiere suministrar a una unidad de masa para aumentar su temperatura en una cantidad diferencial. La capacidad calorífica media de un sistema es igual a la cantidad de calor intercambiada (Q) dividido por el incremento de temperatura del sistema de T_1 a T_2 (ΔT), como se observa en la ecuación 26

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT} \quad (26)$$

Como la energía transferida depende del tipo de proceso se puede definir una capacidad calorífica a presión y a volumen constante como se muestra en la ecuación 27 y 28

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (27)$$

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v \quad (28)$$

Donde dQ y dT son el calor añadido al sistema y la variación de la temperatura del mismo en un procesos infinitesimal a presión y volumen constante. Entre más pequeño sea el cambio de temperatura en un cuerpo provocado por la transferencia de calor dada, mayor será su capacidad calorífica [2]. La calorimetría diferencial de barrido permite obtener la capacidad calorífica en función de la temperatura. En esta técnica la muestra se somete a un programa de temperatura lineal y se mide la velocidad de flujo de calor aplicado. El flujo de calor es directamente proporcional a la capacidad específica de la muestra, como se observa en la ecuación 29:

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (29)$$

En donde dH/dt es velocidad de flujo de calor, dT/dt es la velocidad de calentamiento programada, m es la masa del compuesto y C_p es la capacidad calorífica de la muestra. En el presente trabajo todas las determinaciones se realizaron a presión constante.

Se han desarrollado diferentes métodos para la determinación de la capacidad calorífica en la DSC. Entre ellos están el método de comparación de los tres pasos y el método de comparación absoluto de los dos pasos, los cuales se describen a continuación.

2.3.5.1 Método de comparación de los tres pasos

Este método consiste en realizar tres pruebas y obtener tres líneas las cuales se describen a continuación:

- Línea base: Se obtiene realizando un calentamiento en el intervalo de temperatura de análisis, se colocan dos celdas vacías en los portaceldas de muestra y referencia, respectivamente.
- Línea de muestra: para la obtención de esta línea se coloca el compuesto de interés en la celda de muestra, manteniendo la celda de referencia vacía y bajo las mismas condiciones que para la línea base. De esta manera se puede obtener la C_p de la muestra, como se muestra en la ecuación 30:

$$Ky = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (30)$$

- Línea de referencia: el intervalo de temperatura debe ser el mismo que se empleó en la obtención de la línea base. La línea de referencia se obtiene usando un material de referencia cuya capacidad calorífica es perfectamente conocida, generalmente se usa zafiro sintético. Este se coloca en la celda de muestra y en su respectivo portacelda, mientras que la celda de referencia se coloca vacía en su portacelda. De aquí se obtiene la capacidad calorífica del zafiro como lo muestra la ecuación 31:

$$Ky' = m' C_p' \frac{dT}{dt} \quad (31)$$

Donde m' y C_p' son la masa y capacidad calorífica del zafiro sintético.

Después de realizar el experimento y haber obtenido las tres líneas se obtiene un gráfico como el que se muestra en la figura 7:

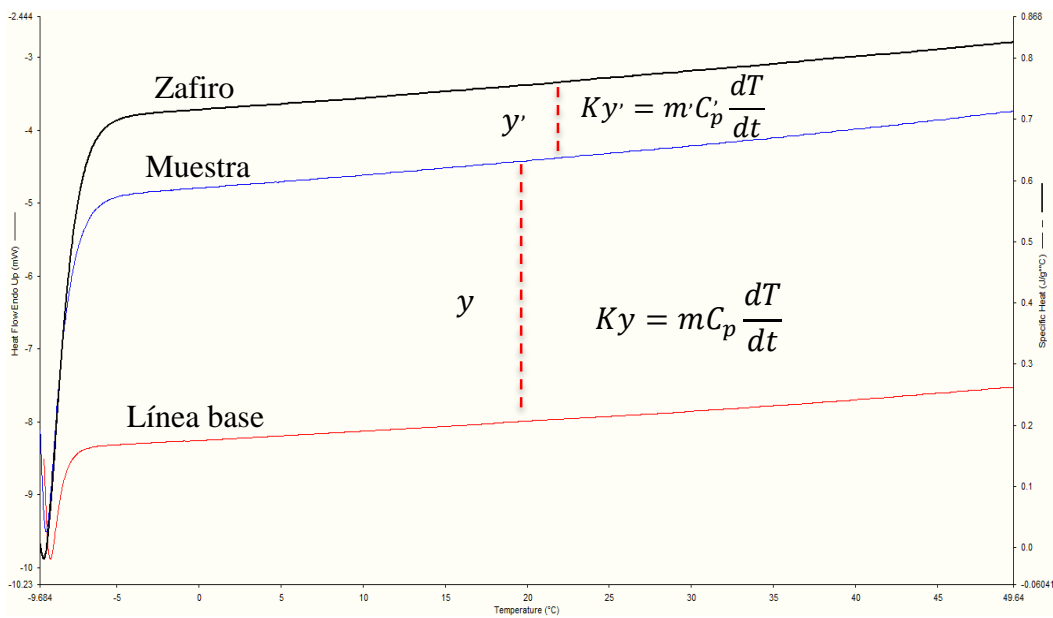


Figura 7. Representación del método de comparación de los tres pasos para la determinación de C_p .

Al dividir la ecuación 30 entre la ecuación 31 se obtiene la ecuación 32:

$$C_p = \frac{m'y}{m'y'} C_p' \quad (32)$$

De esta forma el cálculo de la capacidad calorífica requiere sólo de la comparación de las ordenadas entre las líneas obtenidas a la misma temperatura [33].

2.3.5.2 Método absoluto de los dos pasos

A diferencia del método clásico de los tres pasos en el cual se realizan tres corridas para la obtención de la línea base, de muestra y referencia, el método absoluto solo emplea dos (la línea base y de muestra) considerando que el factor de calibración (k) es constante. Este factor se determina realizando la calibración de la línea base de la siguiente manera:

1. Se obtiene la línea base colocando dos celdas vacías de aluminio de igual masa en el portacelda de muestra y de referencia respectivamente. Se programa el método de calentamiento y se registra el flujo de energía en forma de calor de la línea base Φ_o .
2. Se realiza otro barrido colocando zafiro sintético ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de alta pureza en la celda de muestra, mientras que la celda de referencia se mantiene vacía. Se aplican las mismas condiciones empleadas para la línea base y se registra el flujo de energía en forma de calor para la muestra Φ_{muestra} .

El factor de calibración puede calcularse mediante la ecuación 33:

$$K_{\phi}(T) = \frac{m_s C_p(T) \cdot \beta}{\Phi_m(T) - \Phi_o(T)} \quad (33)$$

Donde $\Phi_o(T)$ y $\Phi_m(T)$ son el flujo de energía en forma de calor de las líneas base y muestra respectivamente, $C_p(T)$ es la capacidad calorífica del zafiro sintético, m_s la masa de zafiro empleada y β la velocidad de calentamiento [4,34]. Después de haber realizado los dos barridos se obtiene un termograma como el que se muestra en la figura 8:

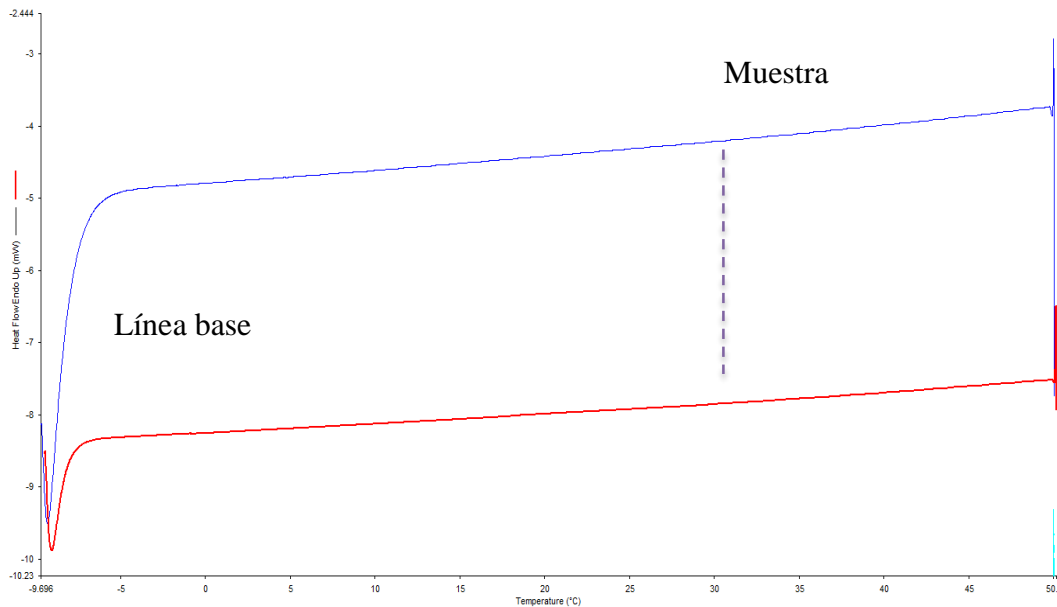


Figura 8. Termograma obtenido por el metodo de los dos pasos para la determinar la C_p .

Después de obtener el factor de calibración, se pueden determinar los valores de capacidad calorífica de otras sustancias, mediante el despeje correspondiente de la ecuación 33 como se muestra en la ecuación 34.

$$C_{pm} = \frac{K_{\Phi}(T) \cdot (\Phi_m - \Phi_o)}{m_s \cdot \beta} \quad (34)$$

2.4 Entalpía de sublimación y vaporización

La vaporización y sublimación son cambios de fase que pueden experimentar los materiales. La energía asociada al cambio de fase de una sustancia líquida a su gas a presión constante se denomina entalpía de vaporización, la transición directa de la fase sólida a gas sin pasar por la fase líquida se le conoce como sublimación y la energía asociada a este proceso a presión constante se le conoce como entalpía de sublimación.

Las entalpías de vaporización y sublimación son propiedades termodinámicas importantes de la fase condensada. Estas se utilizan con frecuencia en el ajuste de las entalpías de formación de líquidos al estado estándar y en la evaluación de las propiedades de transporte medioambientales [35]. La entalpía de sublimación y vaporización son consideradas una medida de las fuerzas intermoleculares de sustancias en fase sólida [36].

Estas entalpías también son útiles para estudios de polimorfismo y predicciones de empaquetamiento molecular en el estado sólido [37]. La jerarquía de estabilidad de los polimorfos es relevante, ya que a menudo pueden coexistir bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, pero siempre habrá una tendencia de todas las formas a convertirse en la más termodinámicamente estable con respecto al tiempo [38]. En la actualidad existen diferentes métodos experimentales para la determinación de la entalpía de sublimación, estos incluyen al transporte de masa por medio de técnicas de saturación de gas, efusión de Knudsen, y el análisis termogravimétrico.

2.4.1 Termogravimetría

La termogravimetría, es una técnica de análisis térmico en la cual se mide la variación de masa de algún material en función del tiempo o temperatura, cuando éste se somete a variaciones de temperatura controlados bajo una atmósfera específica [39]. La atmósfera puede ser estática o dinámica mediante un caudal determinado de gas. Los gases más usados son N₂, aire, Ar, CO₂. También se usan H₂, Cl₂, o SO₂.

El equipo empleado es una termobalanza. La técnica solo permite detectar procesos en los que se produce una variación de masa tales como la descomposición, sublimación, vaporización, desorción, adsorción, entre otros [40]. De los procesos que se pueden estudiar en TGA, la sublimación, permite derivar la entalpía de formación en fase gas de un compuesto, la propiedad medible en TGA es la velocidad de pérdida de masa, esta es proporcional a la presión de vapor de acuerdo a la ecuación 35:

$$\frac{dm}{dt} = p\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (35)$$

Donde dm/dt es la velocidad de la pérdida de masa por unidad de área, p es la presión de vapor de la sustancia, M es la masa molar del compuesto, α es el coeficiente de vaporización

usualmente toma el valor de 1 y R es la constante universal de los gases. Al poner la presión de vapor en función de la pérdida de masa del compuesto obtenemos la ecuación 36 [41]:

$$p = \frac{\frac{dm}{dt}}{\alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}} \quad (36)$$

Reagrupando términos constantes se obtiene la ecuación 37:

$$p = kv \quad (37)$$

Donde k es $(2\pi R)^{1/2}/\alpha$ y representa el coeficiente de vaporización y v es la velocidad de sublimación ($dm/dt * (T/M)^{1/2}$), esto sólo cuando la constante de vaporización no sea la unidad. La temperatura es otro de los factores que influye en la presión de vapor, esta dependencia se describe por la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trans}}H}{RT^2} \quad (38)$$

Donde $\Delta_{\text{trans}}H$ es la entalpía de sublimación ($\Delta_{\text{sub}}H$) para un sólido o entalpía de vaporización ($\Delta_{\text{vap}}H$) si se trata de un líquido [42]. Al sustituir la ecuación 37 en la ecuación 38 y resolviéndola se obtiene la ecuación 39:

$$\ln(v) = B - \frac{\Delta_{\text{trans}}H}{RT} \quad (39)$$

Al graficar el logaritmo de la velocidad de sublimación con el inverso de la temperatura se puede determinar los valores de entalpía de sublimación o vaporización dado que los demás términos son conocidos.

2.4.2 Corrección de la entalpía al estado estándar

Muchas de las mediciones que se llevan a cabo en termoquímica se reportan a 298.15 K, sin embargo los cambios de fase son realizados a temperaturas distintas de ésta, por lo cual es necesario hacer una corrección al estado estándar.

Esta corrección se puede hacer dado que al igual que la entalpía de formación molar estándar, la entalpía de sublimación y vaporización son funciones de estado que dependen del estado inicial y final y no de la trayectoria seguida para su obtención. De igual manera cabe señalar que la entalpía de vaporización medida a una temperatura experimental $\Delta_{\text{vap}}H(T)$ se relaciona con la entalpía de vaporización en su estado estándar $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{ref}})$ como se muestra en el diagrama de la figura 9.

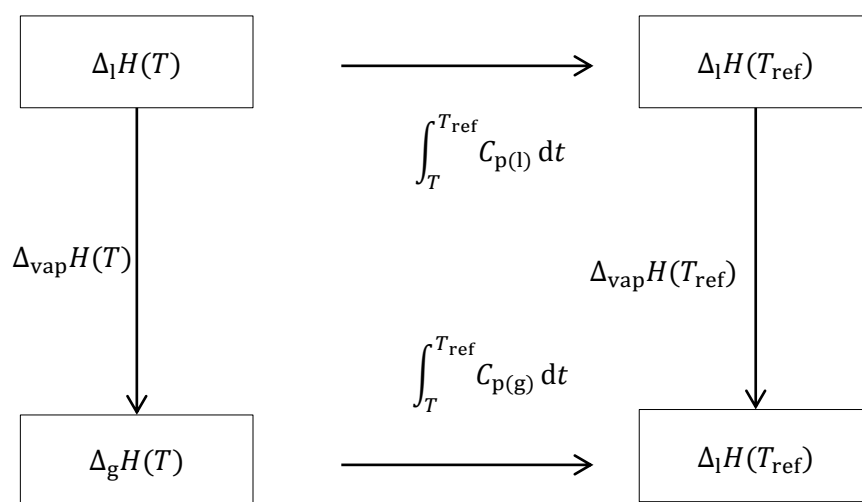


Figura 9. Relación entre la $\Delta_{\text{vap}}H(T)$ y la $\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{ref}})$.

Así mismo, estas correcciones requieren información sobre la diferencias de capacidad calorífica de las dos fases implicadas, las experimentales y las del estado estándar. Del diagrama de la figura 9 se observa que la entalpía de una sustancia líquida o gaseosa varía con la temperatura de acuerdo a la capacidad calorífica, obteniéndose así las siguientes ecuaciones 40 y 41:

$$\Delta_l H(T_{\text{ref}}) = \Delta_l H(T) + \int_T^{T_{\text{ref}}} C_{p(l)} dt \quad (40)$$

$$\Delta_g H(T_{\text{ref}}) = \Delta_g H(T) + \int_T^{T_{\text{ref}}} C_{p(g)} dt \quad (41)$$

Al restar la ecuación 40 de la ecuación 41 se puede encontrar la entalpía de vaporización al estado estándar ($\Delta_v H(T_{\text{ref}})$) con la ecuación 42:

$$\Delta_g H(T_{\text{ref}}) - \Delta_l H(T_{\text{ref}}) = \Delta_g H(T) - \Delta_l H(T) + \int_T^{T_{\text{ref}}} C_{p(g)} dt - \int_T^{T_{\text{ref}}} C_{p(l)} dt \quad (42)$$

Donde $(\Delta_g H(T_{\text{ref}}) - \Delta_l H(T_{\text{ref}}))$ es $\Delta_{\text{vap}} H(T_{\text{ref}})$ estándar y $(\Delta_g H(T) - \Delta_l H(T))$ es $\Delta_{\text{vap}} H(T)$ experimental. Dado que las entalpías de vaporización miden los cambios entre la fase gas y líquida a una temperatura fija ($\Delta_{\text{vap}} H(T)$), las correcciones de entalpía a la temperatura 298.15 K ($\Delta_{\text{vap}} H(T_{\text{ref}})$), o cualquier otra temperatura requerirán correcciones para ambas fases.

Por lo tanto, la corrección de temperatura estará dada por la diferencia de las capacidades caloríficas de la fase gas y líquida:

$$\Delta_{\text{vap}} H(T_{\text{ref}}) = \Delta_{\text{vap}} H(T) + \int_T^{T_{\text{ref}}} C_{p(g)} dt - \int_T^{T_{\text{ref}}} C_{p(l)} dt \quad (43)$$

Si la capacidad calorífica permanece constante sobre el intervalo de temperatura de corrección, la ecuación 43 se integra y se obtiene la ecuación 44. Los efectos de la temperatura pueden corregirse de manera similar para el caso de la entalpía de sublimación y fusión, de acuerdo a la ecuación 45 y 46, respectivamente.

$$\Delta_{\text{vap}} H(T_{\text{ref}}) = \Delta_{\text{vap}} H(T) - [(C_{p(l)} - C_{p(g)})(T_{\text{ref}} - T)] \quad (44)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H(T_{\text{ref}}) = \Delta_{\text{sub}} H(T) - [(C_{p(s)} - C_{p(g)})(T_{\text{ref}} - T)] \quad (45)$$

$$\Delta_{\text{fus}} H(T_{\text{ref}}) = \Delta_{\text{fus}} H(T) - [(C_{p(s)} - C_{p(l)})(T_{\text{ref}} - T)] \quad (46)$$

La corrección de datos termoquímicos al estado estándar no necesariamente requiere de las capacidades caloríficas de la fase gaseosa y la fase condensada, solo basta la diferencia entre ellas. Con este fin se han realizado investigaciones en busca de una constante que pueda emplearse para compuestos orgánicos[43].

Una relación simple que se utiliza para estimar la diferencia de la capacidad calorífica entre sólidos y gases y la entalpía de sublimación corregida está dada por la ecuación 47.

$$\Delta_{\text{sub}}H(T_{\text{ref}}) = \Delta_{\text{s}}H(T) - 2R(298.15 \text{ K} - T) \quad (47)$$

Esta ecuación se deriva del tratamiento teórico de la capacidad calorífica de sólidos y gases [44].

3. Antecedentes

Día a día se descubren y sintetizan nuevos compuestos orgánicos e inorgánicos que presentan un alto valor farmacológico, industrial, ambiental y tecnológico. Recientemente se ha desarrollado una creciente investigación en el uso de compuestos orgánicos en celdas solares, los diversos avances generados han permitido una producción a mediana escala y ha ampliado la búsqueda de mejoras [45]. Los compuestos orgánicos basados en pequeñas moléculas o polímeros fungen como semiconductores, son una nueva clase de materiales que presentan propiedades optoelectrónicas interesantes para su uso en diodos emisores de luz, transistores y celdas solares [46].

Comúnmente uno de los materiales que más se emplea en esta nueva tecnología son polímeros sintetizados a base de carbazoles y fenilaminas, estos presentan una alta capacidad como semiconductores y una alta energía triple [36], ejemplos de estos compuestos son el 1,4-bis(difenilamino)benceno (14BisDAB), 1,3-bis(*N*-carbazol) benceno (13BisCB), Tetra-*N*-fenilbenzidina (TFB) y 4,4'-bis(*N*-carbazol)-1,1'-difenilo (44BisCD) los cuales se evaluaron termodinámicamente en este trabajo.

Sin embargo, la información existente se basa solo en la síntesis de nuevos polímeros y es muy poca la que se enfoca a la determinación de sus propiedades termodinámicas.

Un ejemplo es la investigación realizada por Qian *et al* en el 2003, quienes sintetizaron moléculas semiconductoras cuya unidad central fue el 1,4-bis(carbazol)benceno además presentaron grupos difenilaminos, los compuestos sintetizados fueron térmicamente estables con temperaturas de transición vítrea de 141-157 °C valores determinados a través del uso de técnicas de análisis térmico como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA) además mencionaron que sus propiedades como la estabilidad y su capacidad semiconductoras puede mejorarse al aumentar los grupos difenilaminos [47].

Otro caso es el de Peter Strohriegl *et al.* en el 2013, quienes estudiaron dos tipos de materiales; los primeros eran bifenilos sustituidos con dos carbazoles, estos compuestos presentaron una alta energía (2.98-2.98 eV) y una transición vítrea en un intervalo de 100-

120 °C. El segundo grupo de materiales eran carbazoles bipolares enlazados a una unidad de triazina encargada de convertir al material en un semiconductor, su transición vítrea fue de 132 °C, además determinaron la temperatura de fusión, cristalización, de transición vítrea y su temperatura de descomposición a través de DSC y TGA [48]. Estos dos estudios mencionados no muestran propiedades como la entalpía de formación molar estándar en fases sólida y gaseosa, o la energía de Gibbs el cual es un criterio de espontaneidad y/o direccionalidad importante para estos compuestos. Análogo a esto, lo que si mostró fue la importancia de las técnicas de análisis térmico en la determinación de su estabilidad térmica y sus temperaturas de cambio de fase.

Otro de los trabajos encontrados sobre este tipo de moléculas es el de Pavel *et al.* en el 2013 quienes determinaron la solubilidad de materiales orgánicos electrónicos (semiconductores orgánicos) en agua caliente presurizada y la solubilidad acuosa a 298.15 K, estudiaron al 1,4-bis(difenilamina)benceno (14BisDAB), Tetra-*N*-fenilbenzidina (TFB), 4,4'-bis(*N*-carbazol)-1,1'-difenil (44BisCD), al 1,3,5-tris(difenilamino)benceno y una trifenilamina, encontraron que las solubilidades no superan a 2×10^{-11} gramos de soluto por kilogramo de agua [49].

De la revisión bibliográfica hecha se ha encontrado el trabajo de José C. S. Costa y Luis M.N.B.F. Santos. Ellos en el 2013 determinaron por DSC y TGA datos de la capacidad calorífica, pureza y propiedades termodinámicas como la presión de vapor, entalpía y entropía de sublimación, así como su entalpía de vaporización del 1,4-bis(difenilamino)benceno (BDB) y el tetra-*N*-fenilbenzidina (TFB), dos de los compuestos de estudio del presente trabajo, pero lo que no determinaron fue las entalpías de formación molar estándar [6]. Estas últimas propiedades termodinámicas son importante ya que sirven para derivar la estabilidad relativa del compuestos con mayor exactitud y su relación respecto a la estructura que presenta con la energía que absorbe o libera. En este trabajo se determinaron las propiedades termodinámicas de los compuestos para así establecer esta relación energética mediante calorimetría de combustión de bomba estática, y técnicas de análisis térmico como DSC y TGA.

4. Justificación

El desarrollo de nuevas tecnologías en las últimas décadas ha dado un impulso a nuevas formas de obtener y generar energía de mayor calidad y amigable con el ambiente. Las celdas solares han sido un caso extraordinario que ha evolucionado de manera importante en las últimas décadas al posicionarse como una de las formas más limpias de obtener energía, sin embargo los compuestos que se utilizan en las celdas solares son compuestos organometálicos a base de silicio, lo que hace a estos materiales caros. Una alternativa para la disminución de costos en las celdas solares ha sido el empleo de sensibilizadores orgánicos que sustituyan al silicio.

Actualmente su amplia investigación básica y aplicada ha logrado que los semiconductores orgánicos sean considerados como una alternativa real y viable en diferentes aplicaciones. Esta investigación constante ha llevado al desarrollo de Diodos Emisores de Luz Orgánicos (OLEDs), así mismo al desarrollo de más tecnología basada en materiales orgánicos como son las celdas solares orgánicas de efecto fotovoltaico y las celdas de estructura semi-líquida e híbrida que contienen un electrolito líquido y colorantes sensibilizadores conocidas como Dye Sensitized Solar Cells (DSSC). Sin embargo, las propiedades termodinámicas que permiten dilucidar la química y la información necesaria para poder llevar a cabo el escalamiento de estos materiales no se han determinado o son muy pocos los grupos de trabajo que se enfocan a determinar estas propiedades.

Por lo anterior, en el presente trabajo se determinaron las propiedades termodinámicas de cuatro colorantes sensibilizadores (dos fenilaminas y dos carbazoles) para poder conocer y predecir el comportamiento químico, la estabilidad relativa y así cuantificar las diferencias energéticas de las sustancias estudiadas de acuerdo a la estructura que presentan.

5. Hipótesis

Se esperan determinar las propiedades termodinámicas; capacidad calorífica, entalpía de fusión, entalpía de vaporización, entalpía de sublimación, energía de combustión, entalpía de formación en fase sólida y gaseosa, empleando técnicas de análisis térmico, calorimetría de combustión y diferencial de barrido. A partir de los valores obtenidos, se evaluará la estabilidad térmica y la estabilidad termodinámica del 4,4'-bis(*N*-carbazol)-1,1'-difenilo, 1,3-bis(*N*-carbazol), tetra-*N*-fenilbenzidina y el 1,4-bis(difenilamino) benceno.

6. Objetivos

6.1 Objetivo general

Determinar las propiedades termodinámicas y la estabilidad relativa del 1,4-bis(difenilamino)benceno (14BisDAB), 1,3-bis(*N*-carbazol) benceno (13BisCB), Tetra-*N*-fenilbenzidina (TFB) y 4,4'-bis(*N*-carbazol)-1,1'-difenilo (44BisCD).

6.2 Objetivos particulares

1. Calcular la entalpía de formación molar estándar a partir de la entalpía de combustión.
2. Determinar las propiedades de cambio de fase por Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico.
3. Analizar la relación energía-estructura del 1,4-bis(difenilamino)benceno (14BisDAB), 1,3-bis(*N*-carbazol) benceno (13BisCB), Tetra-*N*-fenilbenzidina (TFB) y 4,4'-bis(*N*-carbazol)-1,1'-difenilo (44BisCD) y establecer la estabilidad relativa en fase sólida y gas.

7. Metodología

7.1 Calorimetría diferencial de barrido

7.1.1 Calibración del DSC TA Q2000

El equipo que se empleó para determinar la pureza, temperatura y entalpía de fusión fue un CDB Q2000 de TA Instrument (figura 10) de flujo de calor con una sensibilidad de $0.2 \mu\text{W}$ y una sensibilidad de temperatura de $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, el equipo cuenta con un horno con dos portaceldas el de muestra y el de referencia. El equipo se calibró empleando indio como material de referencia.



Figura 10. CDB Q2000 de TA Instrument empleado para determinar la x , T_{fus} y $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$.

El procedimiento se describe a continuación:

1. Se emplearon dos celdas de aluminio que cerraban herméticamente (la de referencia y la de muestra).
2. La celda de referencia y la de muestra (indio) se colocaron en su portacelda correspondiente, la masa de indio empleado fue de 4.4292 mg.
3. Se realizaron dos pruebas en un intervalo de 145 a $160 \text{ }^\circ\text{C}$, la primera se realizó a una velocidad de calentamiento de $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y la segunda prueba fue a $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.
4. La constante de calibración se obtuvo al hacer la relación entre el valor calculado y el valor teórico.

Una vez obtenido los valores, estos se guardaron en el equipo para poder llevar a cabo el análisis de los compuestos.

7.1.2 Calibración del DSC 8000 Perkin Elmer

El equipo empleado para determinar la capacidad calorífica de los compuestos fue un CDB Perkin Elmer de compensación de potencia, el cual a diferencia del de flujo de calor; cuenta con dos hornos, uno para la celda de referencia y otro para la celda de muestra.



Figura 11. CDB 8000 Perkin Elmer empleado para determinar la C_p .

La calibración se realizó empleando indio como material de referencia. El procedimiento fue el siguiente:

1. Lo primero que se realizó fue la optimización de la línea base, esta línea se obtiene al hacer un calentamiento sin celdas en el intervalo en el que se trabajará, para este trabajo el intervalo fue de -10 a 60 °C.
2. Posteriormente, se realizó la calibración de temperatura, utilizando una celda de referencia vacía y una celda de muestra usando indio como estándar. La masa empleada fue de 7.2598 mg. Se realizó el análisis de la calibración de temperatura para obtener la temperatura y entalpía de fusión del indio.
3. Después, se realizó la calibración del horno en un intervalo de temperatura de 50 a 600 °C. Para esto se retiran las celdas del horno y se lleva a cabo el calentamiento.

4. Los datos obtenidos de la calibración de la temperatura son cargados al programa para poder finalizar el proceso de calibración.
5. Finalmente se realiza una prueba con el indio para determinar la temperatura y entalpía de fusión del mismo y se compara con los valores reportados.

7.1.3 Purificación de los compuestos de interés

Los compuestos de estudio fueron adquiridos de Sigma-Aldrich con una pureza comercial del 97% para el 1,4-bis(difenilamino)benceno (14BisDAB), el 1,3-bis(*N*-carbazol)benceno (13BisCB) y el Tetra-*N*-fenilbenzidina (TFB), el 4,4'-bis(*N*-carbazol)-1,1'-difenilo (44BisCD) fue el único que presentó el 99.99% de pureza, por lo tanto fue necesario purificar los primeros tres compuestos con el fin de obtener una pureza mayor al 99%. El 13BisCB se recrystalizó en el Laboratorio de Investigación de la Universidad del Mar, Campus Puerto Ángel, el procedimiento se realizó dos veces, para cada recrystalización se utilizó 1 gramo de compuesto, éste se disolvió en 10 mL de tolueno y se le aplicó calor mediante una parrilla eléctrica para asegurar que el compuesto se disolviera completamente, posteriormente se dejó enfriar y reposar a temperatura ambiente por dos días, finalmente para eliminar el exceso de tolueno se puso a secar por 4 horas en una mufla a una temperatura de 150 °C. El 14BisDAB y el TFB se purificaron en la UMAR, por el método de sublimación a presión reducida como se muestra en la figura 12.



Figura 12. Equipo de sublimación utilizado para la purificación del 14BisDAB y el TFB.

El procedimiento fue el siguiente:

1. Se utilizó de 1 g por compuesto (14BisDAB o TFB).
2. El compuesto fue colocado en el fondo del sublimador cuidando que no se impregnara en las paredes. Posteriormente se selló el sublimador y se colocó en un soporte universal.
3. El calentamiento del equipo de sublimación se llevó a cabo mediante el uso de aceite, el aceite se calentó a través de una parrilla eléctrica.
4. La temperatura dentro del equipo de sublimación se logró bajar mediante una bomba sumergible recirculando agua a 12 °C.
5. La deposición del compuesto se llevó dentro de las paredes del sublimador, el compuesto sublimado fue retirado después del tercer día.

Después de la purificación de los compuestos se realizó una prueba para verificar el aumento de su pureza. Esto se realizó en los Laboratorios de Termoquímica de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) utilizando un DSC Q2000, la prueba demostró que la pureza aumento del 97 al 98.65%, sin embargo la pureza no fue la suficiente para la determinación de sus propiedades termodinámicas por lo cual se procedió a recrystalizarlos.

El 14BisDAB fue recrystalizado usando 1 g de compuesto, éste se disolvió en 200 mL de etanol al 99.5% y 150 mL en acetato de etilo al 99.99%, además se calentó ligeramente para asegurar que el compuesto se disolviera completamente. Se dejó reposar por tres días y se logró recuperar 0.78 g.

El TFB al ser de la misma familia que el 14BisDAB se intentó recrystalizar con la mismas cantidades de acetato de etilo y etanol empleando 1 g de compuesto, sin embargo éste no se disolvió. Se probó con: hexano, acetona y cloroformo, siendo este último el disolvente empleado, se añadieron 100 mL de cloroformo a la solución de 200 mL de etanol y 150 mL de acetato de etilo para disolver el compuesto y se calentó a 60 °C, finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se refrigeró hasta obtener la muestra recrystalizada.

7.1.4 Determinación de la pureza, temperatura y entalpía de fusión

Después de la purificación de los compuestos, su pureza, entalpía y temperatura de fusión se determinaron mediante el CDB Q2000 de TA Instrument previamente calibrado (Figura 10), el procedimiento experimental fue el siguiente:

1. Se emplearon dos tipos de celda, para el 44BisCD se utilizaron celdas herméticas mientras que para el 14BisDAB, el 13BisCB y el TFB se emplearon celdas no herméticas.
2. Para cada compuesto se emplearon aproximadamente 3 mg de masa, ésta fue pesada en una micro-balanza Mettler Toledo UMX2 con una precisión de 0.1 μg .
3. Se aplicó un flujo de nitrógeno de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
4. A todos los compuestos se le aplicaron diferentes velocidades de calentamiento para poder observar su temperatura de fusión empezando desde los 29.93 $^{\circ}\text{C}$ hasta 50 grados por arriba de ésta.
5. Después de observar a que temperatura fundía cada compuesto, se procedió a disminuir el intervalo de temperatura y hacer los experimentos 20 grados por abajo y por arriba de la temperatura de fusión de éstos. En la tabla 3 se muestra el intervalo de temperatura y la velocidad de calentamiento empleado para cada compuesto.
6. Después de cada experimento se realizó el análisis aplicando la ecuación de van't Hoff (ecuación 23).

Tabla 3. Métodos de calentamiento utilizados para la determinación de pureza en el CDB de flujo de calor.

| Compuesto | Temperatura inicial K | Rampa de calentamiento $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ | Temperatura final K |
|-----------|--------------------------|--|------------------------|
| 44BisCD | 533 | 5 | 563 |
| 14BisDAB | 453 | 3 | 493 |
| 13BisCB | 433 | 3 | 463 |
| TFB | 488 | 3 | 513 |

7.1.5 Determinación de la capacidad calorífica.

La determinación de la capacidad calorífica se realizó con el CDB de Perkin Elmer (figura 11), el procedimiento fue el que se describe a continuación:

1. Primero se corrieron dos líneas:
 - La primera fue la línea base, ésta se obtuvo al poner una celda vacía sellada en el portaceldas de referencia y una celda vacía sin sellar en el portacelda de muestra. Después de realizar la línea base se corrió un experimento prueba con zafiro sintético, éste se colocó en la celda vacía sin sellar y se determina su C_p para corroborar que la línea base es adecuada para llevar a cabo los experimentos.
 - Línea de muestra, ésta se obtuvo colocando entre 5 a 7 mg de la muestra en la celda de muestra.
2. Se empleó un flujo de nitrógeno de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para asegurar una atmósfera inerte en todos los compuestos.
3. La velocidad de calentamiento y el intervalo de temperatura fue el mismo para cada compuesto, agregando una isoterma con la finalidad de estabilizar el inicio y final de cada experimento como se muestra en la tabla 4:

Tabla 4. Intervalo de temperatura utilizado en la determinación de la C_p de los compuestos de estudio.

| Intervalo de temperatura | Isoterma inicial | Velocidad de calentamiento | Isoterma final |
|--------------------------|------------------|----------------------------|----------------|
| -10 a 60 °C | 1 min a -10 °C | 10 °C·min ⁻¹ | 1 min a 60 °C |

4. Después de realizar las dos líneas, el análisis se realizó a través del método de comparación usando estas dos líneas para obtener la capacidad calorífica de los compuestos.

7.2 Calorimetría de combustión

7.2.1 Calibración y validación del calorímetro

El calorímetro de combustión que se empleó fue un calorímetro adiabático marca Parr de semi-micro combustión. Este fue ensamblado previamente y modificado a un sistema isoperibólico en donde la temperatura de los alrededores se mantenía constante (25 °C) a través de un recirculador PolyScience modelo 9102DG1B con una precisión de ± 0.01 °C. El calorímetro fue calibrado con la finalidad de determinar el equivalente calorimétrico del sistema, éste se determinó a partir del incremento de temperatura por la combustión de ácido benzoico 39j, material estándar recomendado por el National Institute of Standards and Technology (NIST), cuyo valor energético es de $-26545 \pm 3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Después de la calibración el equipo se validó con estándares secundarios, para este caso se utilizó al ácido salicílico y 1,2,4-triazol para la determinación de la energía de combustión de compuestos que en su estructura presenten carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno [50].

7.2.2 Combustión de 2 fenilaminas y 2 carbazoles

Las energías de combustión de las 2 fenilaminas y los dos carbazoles fueron determinadas usando el calorímetro calibrado y validado previamente. Se realizaron de 6 a 8 experimentos por compuesto, el procedimiento experimental fue el siguiente:

1. Antes y después de usar el crisol se sometió a fuego durante 3 minutos con la finalidad de eliminar impurezas.
2. Para cada experimento se empleó entre 0.4 a 0.6 mg de algodón, de 5 a 6 mg de hilo de platino, la masa de los compuestos que se empleó fue de 11 a 15 mg dependiendo de la cantidad de masa con la que se contaba.
3. La masa del compuesto empleado fue comprimida para formar una pastilla de fácil manipulación.
4. La determinación de la masa de cada material empleado se realizó en una balanza Ohaus Discovery con una precisión de 0.01 mg en el siguiente orden: primero se pesó el hilo de algodón, después el hilo de platino, posteriormente el crisol, la pastilla y para terminar en todos los casos, el aceite de parafina como material auxiliar.

5. Posteriormente todo el material fue montado en el cabezal de la bomba. El hilo de algodón se utilizó para sujetar al hilo de platino, este último se conectó a los electrodos del cabezal de la bomba para cerrar el circuito eléctrico.
6. Después se colocó el crisol con la pastilla de la muestra y el aceite de parafina en el arillo del cabezal de la bomba.
7. Finalmente, el hilo de algodón que fungirá como mecha se pone en contacto con la muestra y el aceite de parafina.
8. Dentro de la bomba se colocó 0.1 mL de agua desionizada, se colocó el cabezal dentro de la bomba para finalmente cerrarla.
9. Se realizó una purga con oxígeno alta pureza para desplazar el aire contenido dentro de la bomba, después la bomba se llenó con 30 atm de oxígeno.
10. La bomba se introdujo en la cubeta calorimétrica y se le añadió 0.400 g de agua. La cantidad de agua fue medida con una balanza Mettler Toledo MS12001L/03 con una precisión de ± 0.1 g.
11. Después se colocó la cubeta calorimétrica con la bomba, dentro de la chaqueta calorimétrica para hacer todas las conexiones (agitador, unidad de ignición y el termistor) para llevar a cabo el experimento.
12. El incremento de temperatura fue monitoreada a través de un termistor Hart Scientific modelo 5610-9 conectado a un multímetro digital Agilent modelo 34401A de 6 ½ conectado a una computadora en el cual se registraron los datos de cada uno de los experimentos.
13. Al finalizar cada experimento de combustión, el contenido de la fase acuosa de la bomba se recuperó, debido a que los compuestos de estudio presentaban nitrógeno en su estructura, el cual debido a las condiciones experimentales forma $\text{HNO}_3(\text{ac})$. El contenido líquido se recuperó en un matraz volumétrico de 100 cm^3 .
14. La concentración del $\text{HNO}_3(\text{ac})$ formado se determinó a través de una titulación volumétrica con $\text{NaOH}(\text{ac})$ el cual se estandarizó con una solución de biftalato ácido de potasio.
15. Finalmente se aplicaron las correcciones Washburn para obtener la energía de combustión estándar de cada compuesto.

7.3 Presión de vapor y entalpía de sublimación por termogravimetría

El equipo empleado para determinar la entalpía de sublimación fue un TGA Q500 de TA Instrument (figura 13) con una sensibilidad de 0.1 μg , este equipo fue previamente calibrado en masa y temperatura.



Figura 13. Equipo TGA Q500 de TA Instrument usado para determinar la $\Delta_{\text{vap}}H$.

Antes de realizar los experimentos para cada uno de los compuestos de estudio, se realizaron calentamientos a 10 K/min en el CDB Q2000 de TA Instrument con la finalidad de observar si el compuesto se descomponía cuando se elevaba su temperatura por arriba de su temperatura de fusión. Al terminar las pruebas de descomposición se observó que los 4 compuestos no descomponían, aun a 100 grados arriba de su temperatura de fusión.

Después de haber realizado los calentamientos en el dsc se realizaron pruebas en el TGA con la finalidad de observar si el compuesto sublimaba o se vaporizaba y así poder ubicar el intervalo de temperatura en el cual se trabajaría. Finalmente, se procedió a determinar la entalpía de vaporización mediante el siguiente procedimiento:

1. Antes y después de usar la celda de platino ésta se sometió a fuego durante 3 minutos con la finalidad de eliminar impurezas
2. La celda vacía se colocó en el portacelda y se taro la balanza.

3. Se colocaron entre 10 a 15 mg de muestra y se esparció uniformemente en toda la celda.
4. Se programó el método de calentamiento para cada uno de los compuestos y se inició el experimento. Se realizaron 4 experimentos por compuesto. La velocidad de calentamiento empleado para cada compuesto se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. Intervalo de temperatura utilizado en la determinación de la $\Delta_{\text{vap}}H$ de los compuestos de estudio.

| Compuesto | Temperatura inicial K | Rampa de calentamiento $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ | Temperatura final K |
|-----------|--------------------------|--|------------------------|
| 44BisCD | | | |
| 14BisDAB | 303.15 | 10 | 623.15 |
| TFB | | | |
| 13BisCB | 303.15 | 10 | 673.15 |

8. Resultados y Discusión

8.1 Resonancia Magnética Nuclear

Para garantizar la composición química de cada una de las muestras que contempla este trabajo, se empleó la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón (^1H) y carbono 13 (^{13}C). A continuación se muestra la caracterización de cada compuesto.

13BCB: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.28 (ddd, $J = 8.1, 1.2$ Hz, 4H), 7.41 (ddd, $J = 8.4, 7.2, 1.5$ Hz, 4H), 7.51 (dt, $J = 8.1, 0.9$ Hz, 4H), 7.63 (dd, $J = 0.9, 1.8$ Hz, 1H), 7.65 (dd, $J = 2.1, 0.6$ Hz, 1H), 7.75-7.80 (m, 2H), 8.11 (ddd, $J = 7.8, 1.2, 0.9$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 109.8, 120.6, 123.7, 125.4, 125.9, 126.3, 131.3, 139.5, 140.7.

14BisDAB: ^1H NMR (300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 6.99-7.08 (m, 16H), 7.29 (m, 8H). ^{13}C NMR (75 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ 128.0, 129.0, 130.9, 134.7, 148.5, 153.3.

TFB: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.02 (tt, $J = 7.2, 1.5$ Hz, 4H), 7.10–7.14 (m, 12 H), 7.22–7.28 (m, 8H), 7.43 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H). ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ 122.8, 124.1, 124.3, 127.3, 129.3, 134.7, 146.8, 147.8.

44BisCD: ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 7.32 (ddd, $J = 7.8, 6.9, 1.2$ Hz, 4H), 7.45 (ddd, $J = 8.4, 7.2, 1.2$ Hz, 4H), 7.51 (d, $J = 8.1$ Hz, 4H), 7.68 (apr d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.88 (apr d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 8.17 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125 MHz) δ 109.8, 120.1, 120.4, 123.5, 126.0, 127.4, 128.5, 137.2, 139.2, 140.8.

A continuación se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear que se realizaron para cada compuesto.

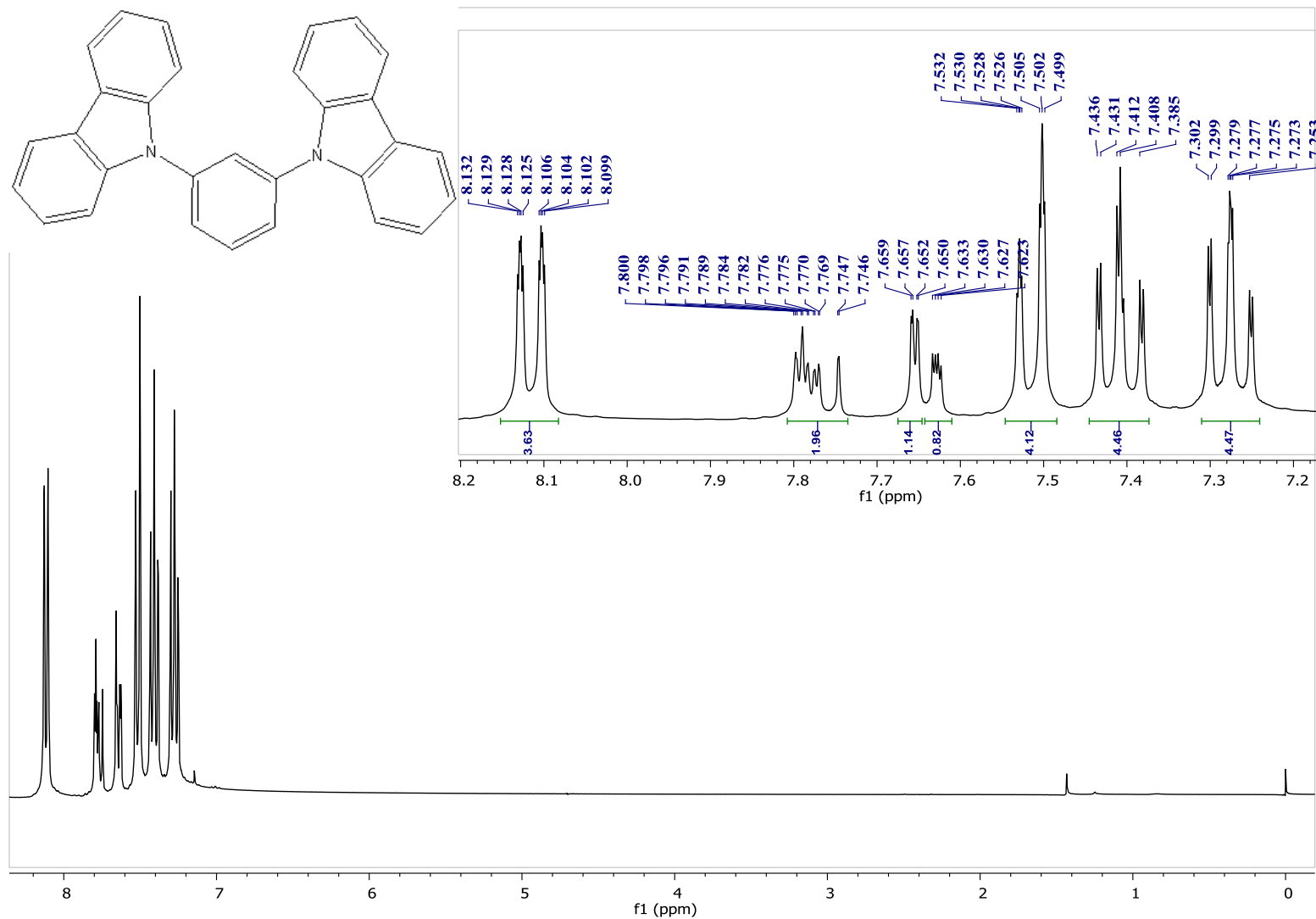


Figura 14. Espectro de RMN para ^1H e integración de picos del 13BisCB a 300 MHz.

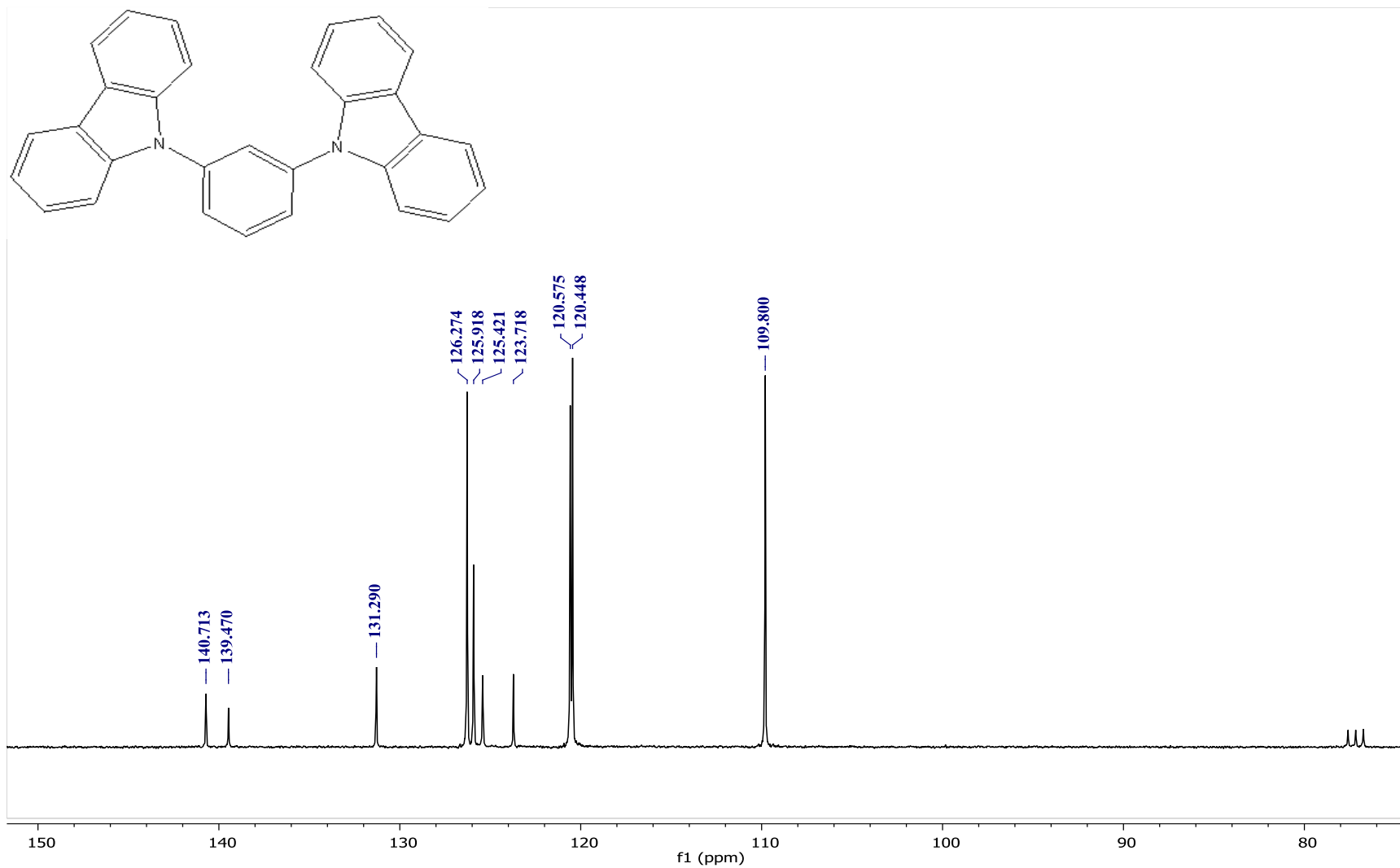


Figura 15. Espectro de RMN para ¹³C e integración de picos del 13BisCB a 75 MHz.

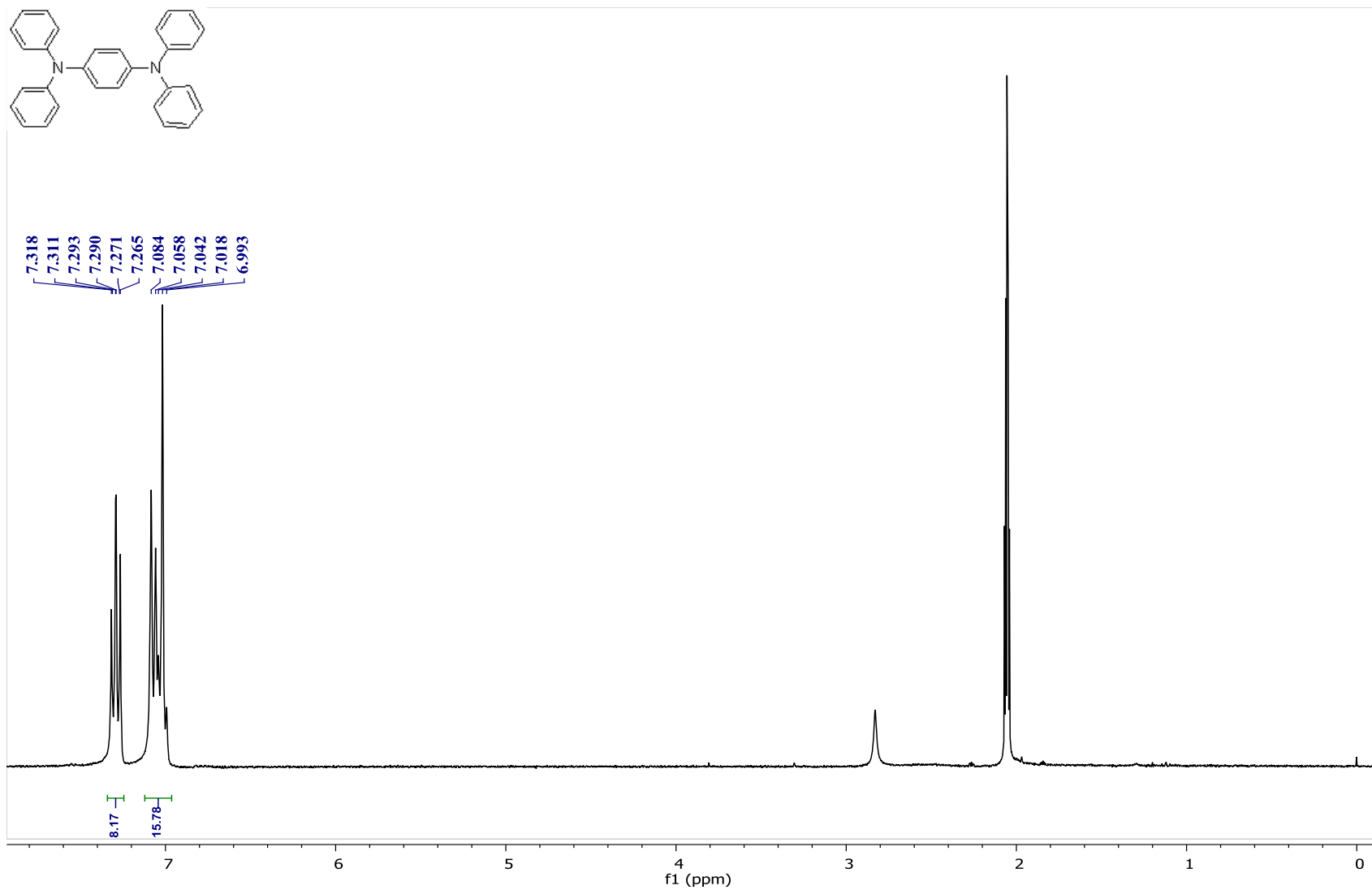


Figura 16. Espectro de RMN para ^1H e integración de picos del 14BisDAB a 300 MHz.

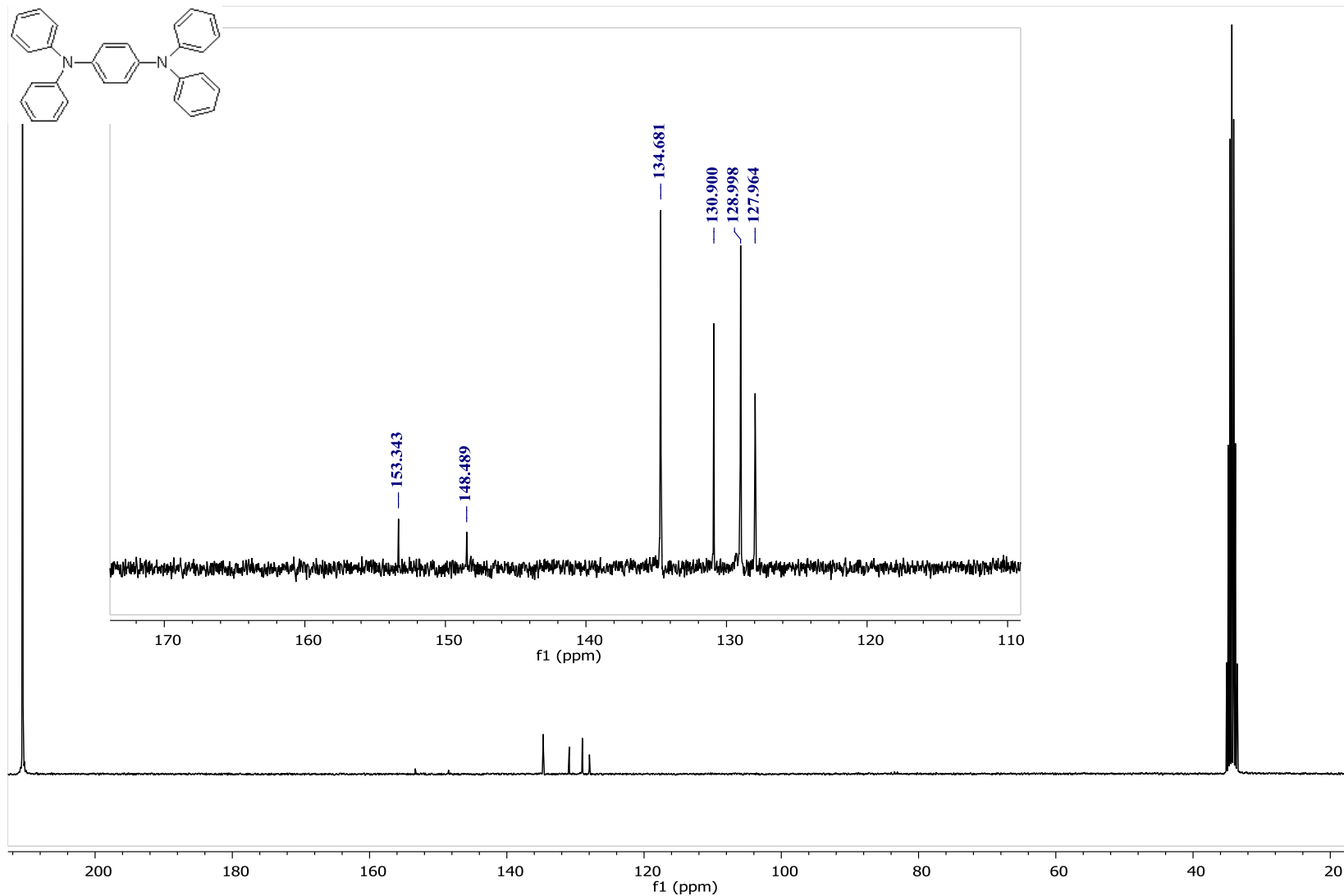


Figura 17. Espectro de RMN para ¹³C e integración de picos del 14BisDAB a 75 MHz.

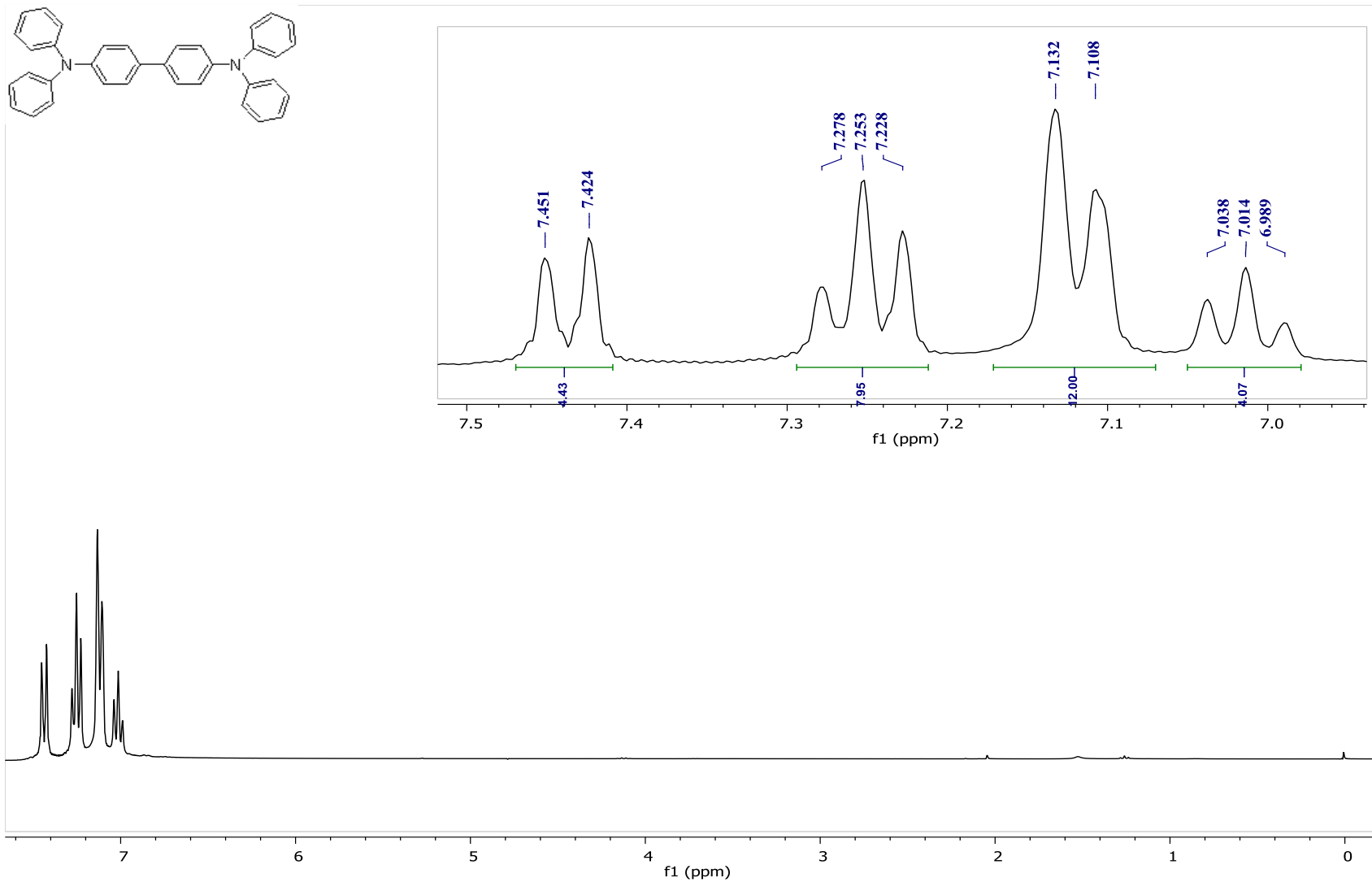
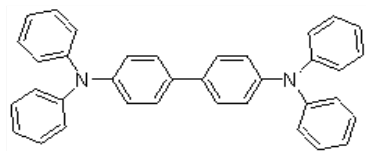


Figura 18. Espectro de RMN para ^1H e integración de picos del TFB a 300 MHz.

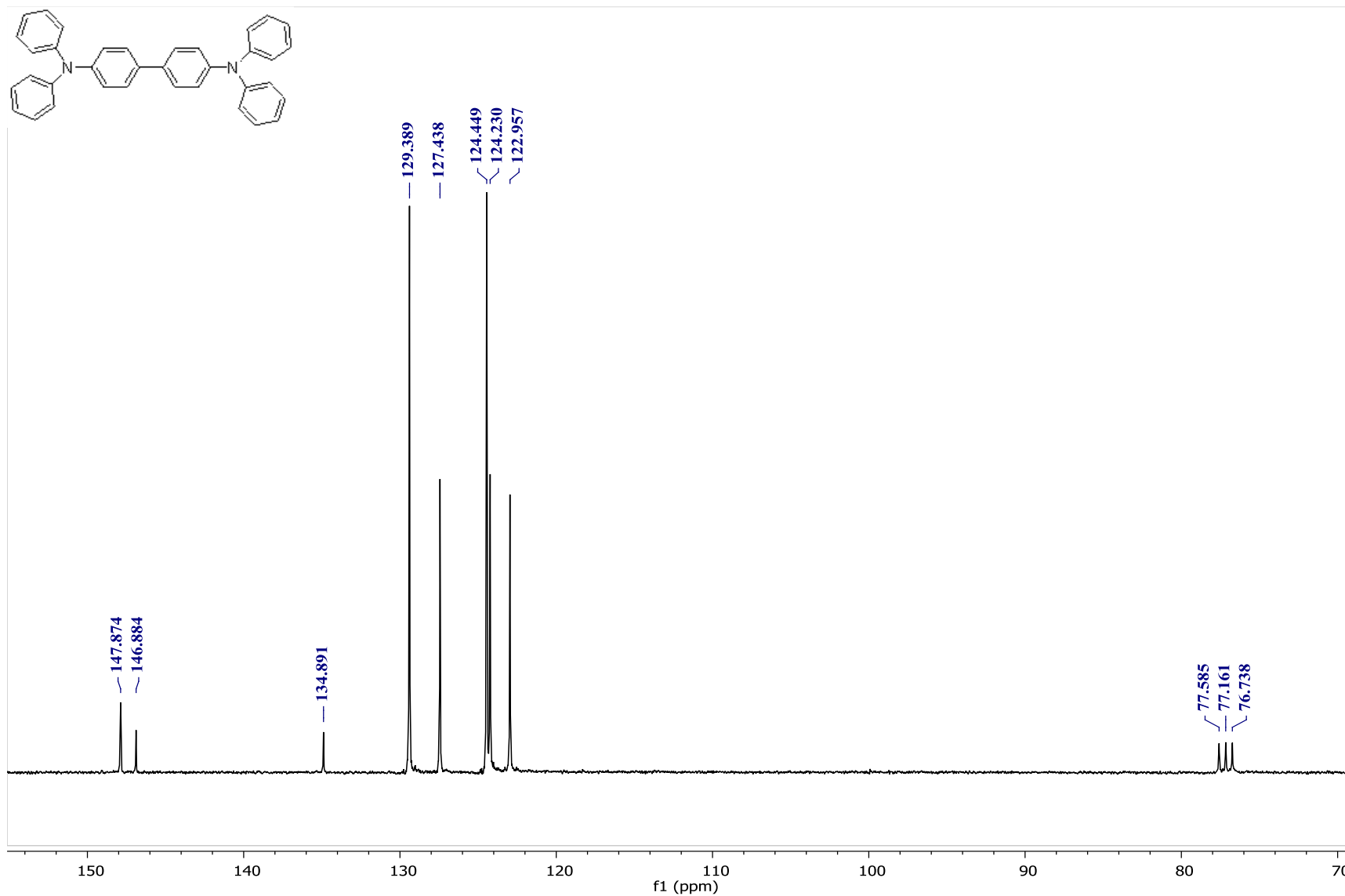


Figura 19. Espectro de RMN para ¹³C e integración de picos del TFB a 75 MHz.

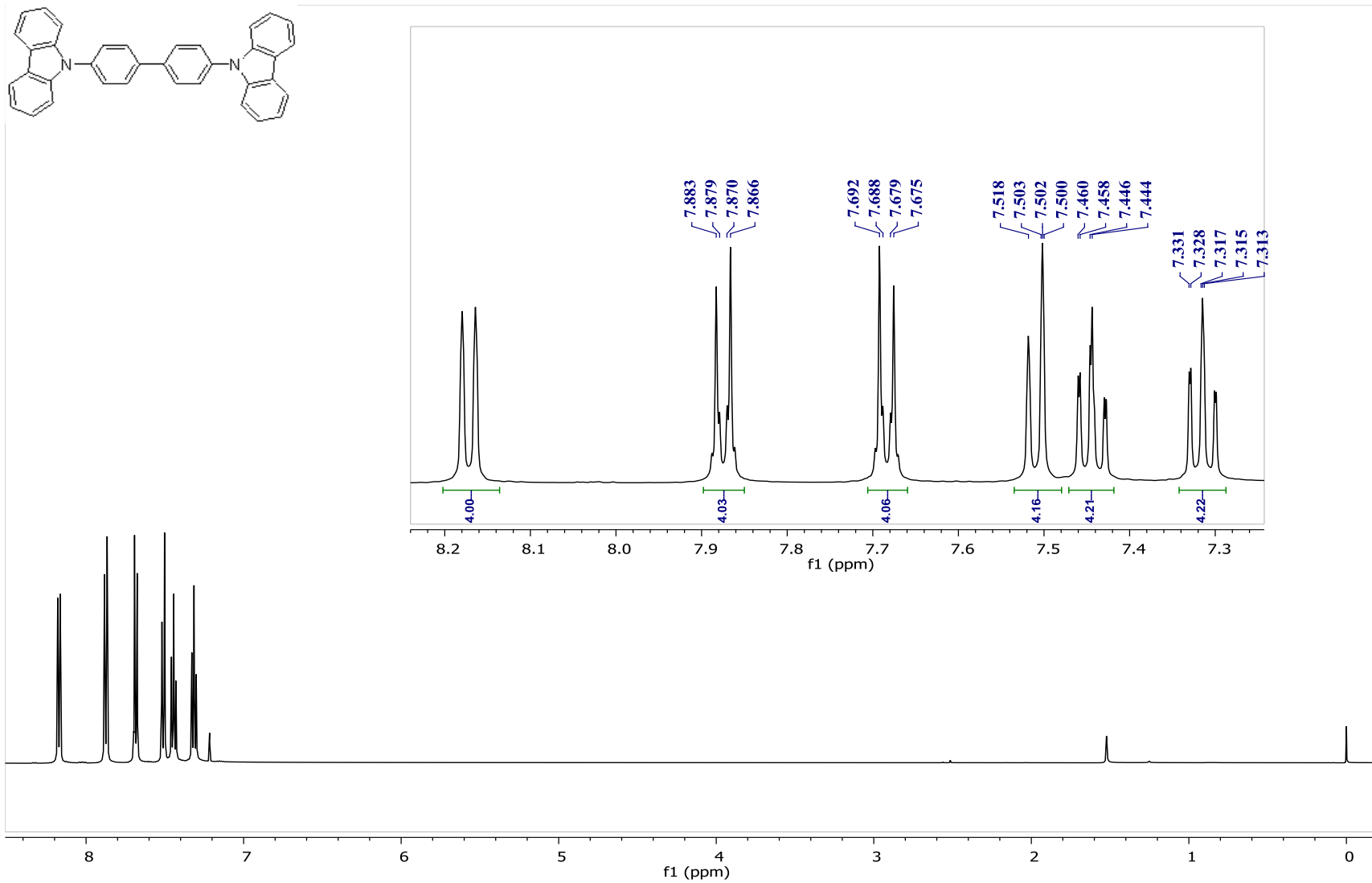


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H e integración de picos del 44BisCD a 500 MHz.

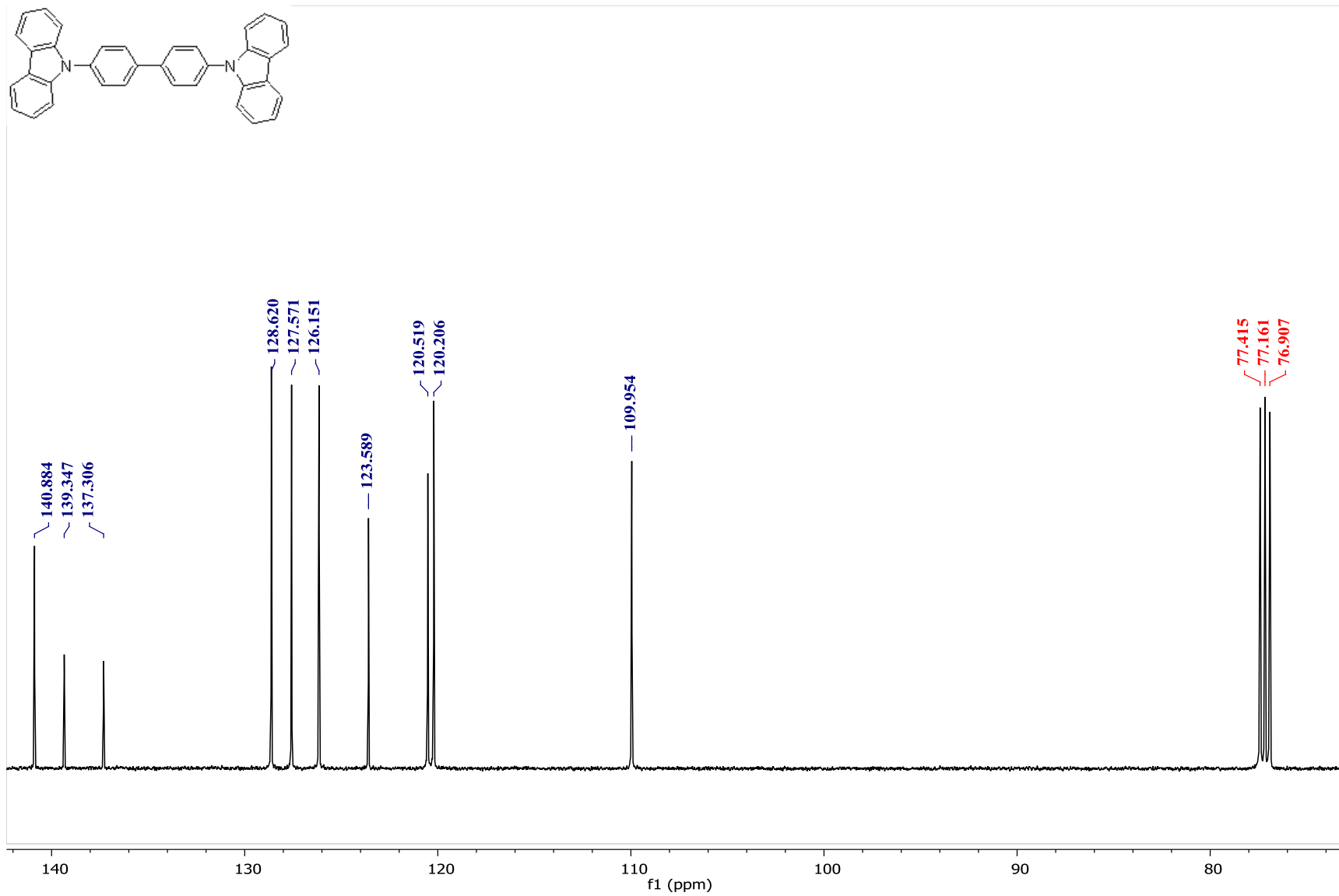


Figura 21. Espectro de RMN de ¹³C integración de picos del 44BisCD a 125 MHz.

8.2 Calorimetría diferencial de barrido

8.2.1 Calibración del DSC

Los resultados obtenidos de la calibración con indio del DSC TA y el DSC Perkin Elmer se muestran en la tabla 5, así mismo se hace una comparación de los datos obtenidos con los valores recomendados.

Tabla 6. Comparación entre datos obtenidos de la calibración con los valores recomendados.

| DSC TA Instruments | Valor experimental | Valor recomendado |
|---|--------------------|-------------------|
| $T_{\text{fus}}(\text{Indio})/\text{K}$ | 429.76 | 429.75 |
| $\Delta_{\text{fus}}H(\text{Indio})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 28.78 | 28.60 |
| DSC Perkin Elmer | | |
| $T_{\text{fus}}(\text{Indio})/\text{K}$ | 429.92 | 429.75 |
| $\Delta_{\text{fus}}H(\text{Indio})/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 28.53 | 28.60 |

8.2.2 Pureza, temperatura y entalpía de fusión de los compuestos

El 44BisCD presentaba una pureza declarada por el proveedor del 99.99%, la cual se corroboró al hacer su análisis térmico. En la figura 14 se observa el termograma de fusión del compuesto y se observa el intervalo en el cual se llevaron a cabo los experimentos.

El TFB presentaba una pureza del 97% por lo que se purificó por el método de sublimación a presión reducida en los laboratorios de investigación de la Universidad del Mar, Campus Puerto Ángel. Se realizó una prueba para conocer la nueva pureza, sin embargo ésta no aumentó, por lo que se recristalizó en una mezcla de etanol, acetato de etilo y cloroformo logrando obtener una pureza del 99.78%. El termograma del compuesto recristalizado se muestra en la figura 15.

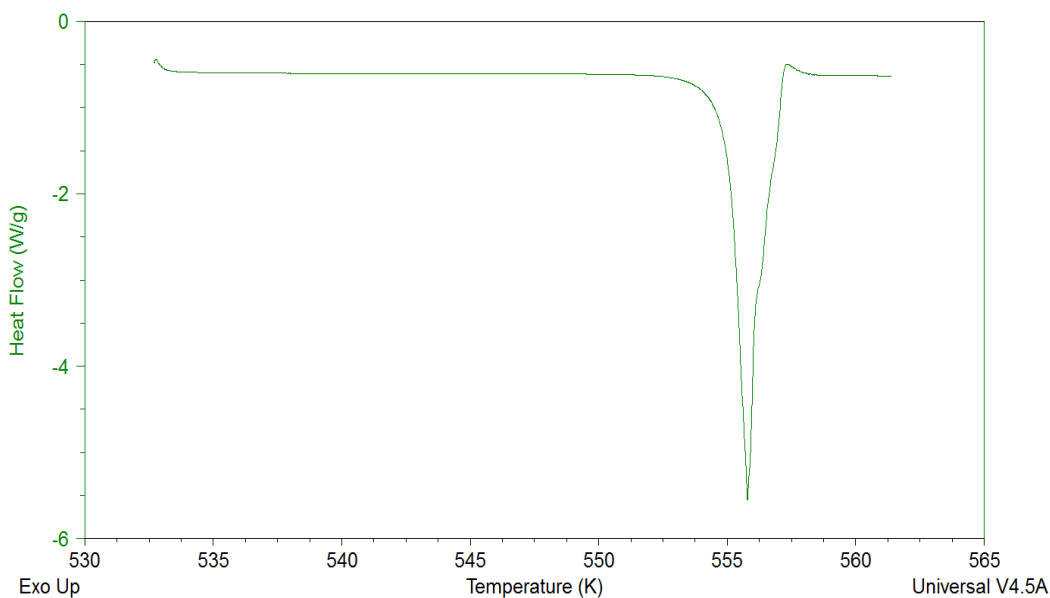


Figura 22. Termograma de fusión del 44BisCD.

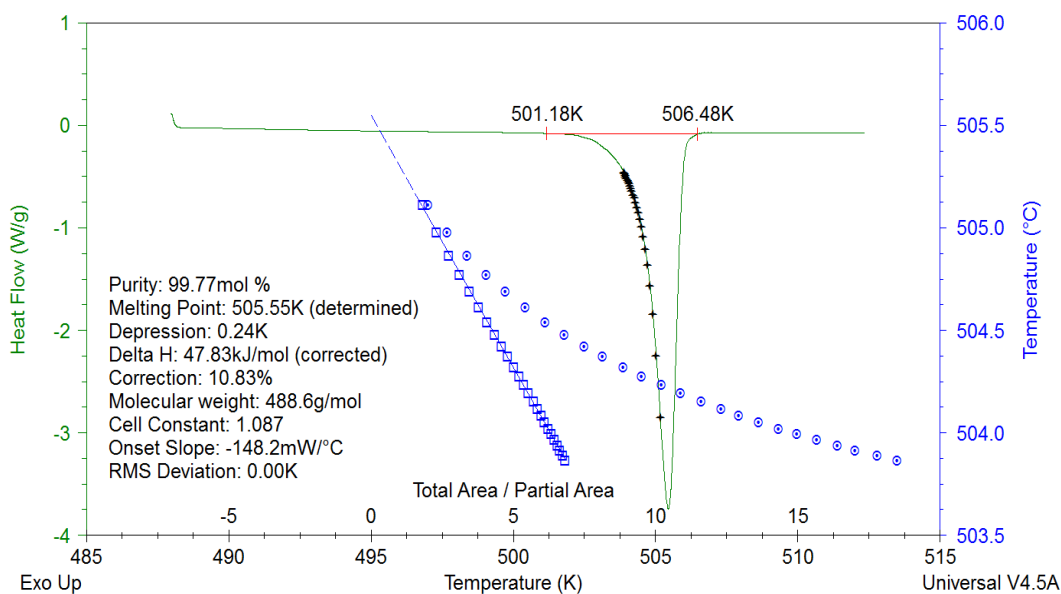


Figura 23. Termograma de fusión del TFB.

Se realizaron 4 experimentos por compuesto, en las tablas 7 y 8 se observa la cantidad de masa que se empleó, la pureza, entalpía y temperatura de fusión determinada para el 44BisCD y el TFB. La incertidumbre que se reporta corresponde a la desviación estándar de la media.

Tabla 7. Resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión del 44BisCD.

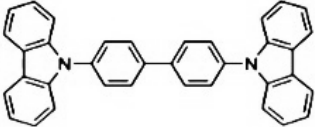
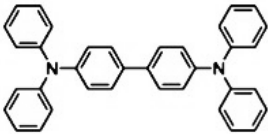
| 44BisCD | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{\text{pureza}}{\%}$ | $\frac{T_{\text{fus}}}{K}$ | $\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----------------------|----------------------------|----------------------------|--|
|  | 2.4509 | 99.99 | 553.26 | 49.02 |
| | 2.9344 | 99.99 | 553.13 | 47.27 |
| | 3.0343 | 99.99 | 553.00 | 47.64 |
| | 2.9007 | 99.99 | 552.99 | 48.25 |
| | | 99.99 ± 0.001 | 553.10 ± 0.06 | 48.05 ± 0.38 |

Tabla 8. Resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión del TFB.

| TFB | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{\text{pureza}}{\%}$ | $\frac{T_{\text{fus}}}{K}$ | $\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ |
|--|-----------------------|----------------------------|----------------------------|--|
|  | 3.3035 | 99.76 | 505.49 | 47.98 |
| | 2.6080 | 99.80 | 505.49 | 46.52 |
| | 2.9132 | 99.80 | 505.42 | 47.26 |
| | 2.8678 | 99.77 | 505.55 | 47.82 |
| | | 99.78 ± 0.01 | 505.49 ± 0.03 | 47.40 ± 0.33 |

El 14BisDAB al igual que el TFB fue purificado por el método de sublimación a presión reducida, se realizó una prueba y se obtuvo una pureza del 99.42% como lo muestra su termograma de fusión que se muestra en la figura 16. Sin embargo para llevar a cabo los experimentos de combustión es recomendable que la pureza sea mayor al 99.5% por lo cual se recrystalizó en una mezcla de etanol y acetato de etilo, obteniéndose de esta manera una pureza mayor al 99.9% como se muestra en la figura 17.

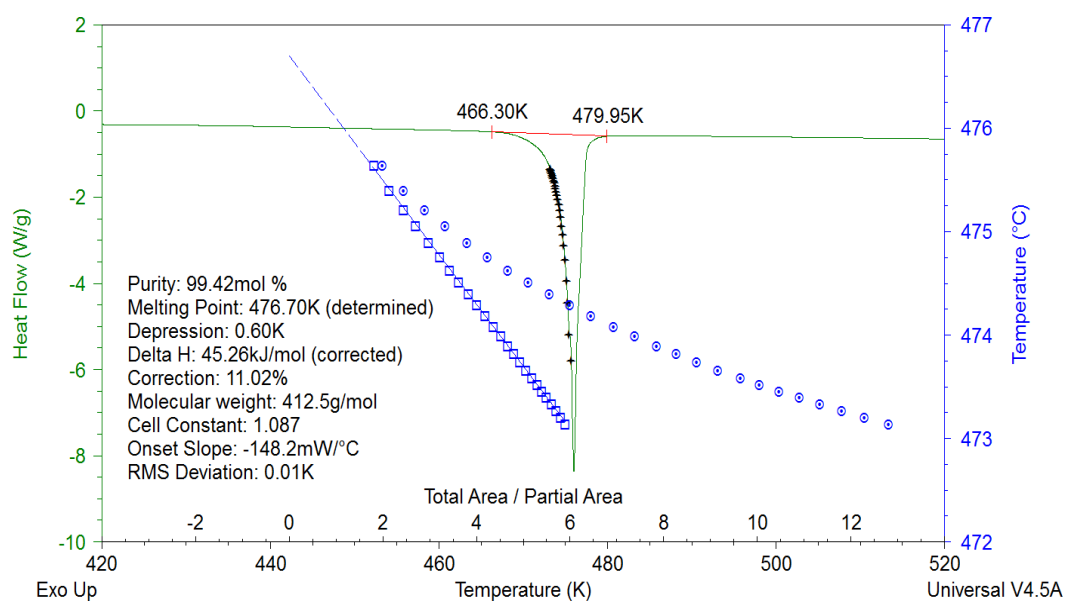


Figura 24. Termograma de fusión del 14BisDAB purificado por sublimación a vacío.

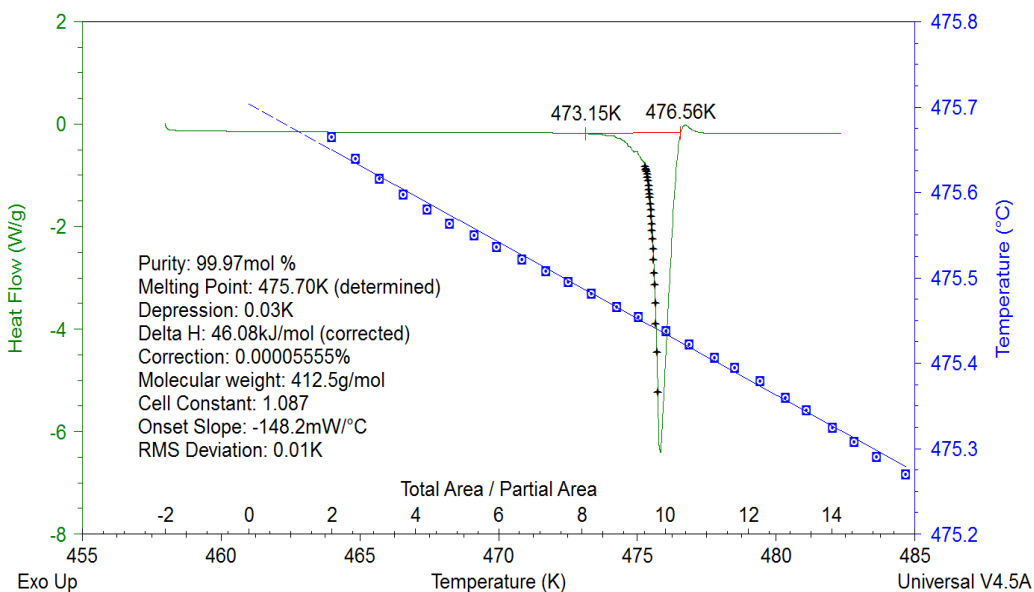


Figura 25. Termograma de fusión del 14BisDAB recristalizado.

El 13BisCB se recrystalizó en tolueno logrando una pureza del 99.96% como lo muestra su termograma de fusión en la figura 18. Después de obtener purezas mayores al 99.9% se realizaron los experimentos para este par de compuestos.

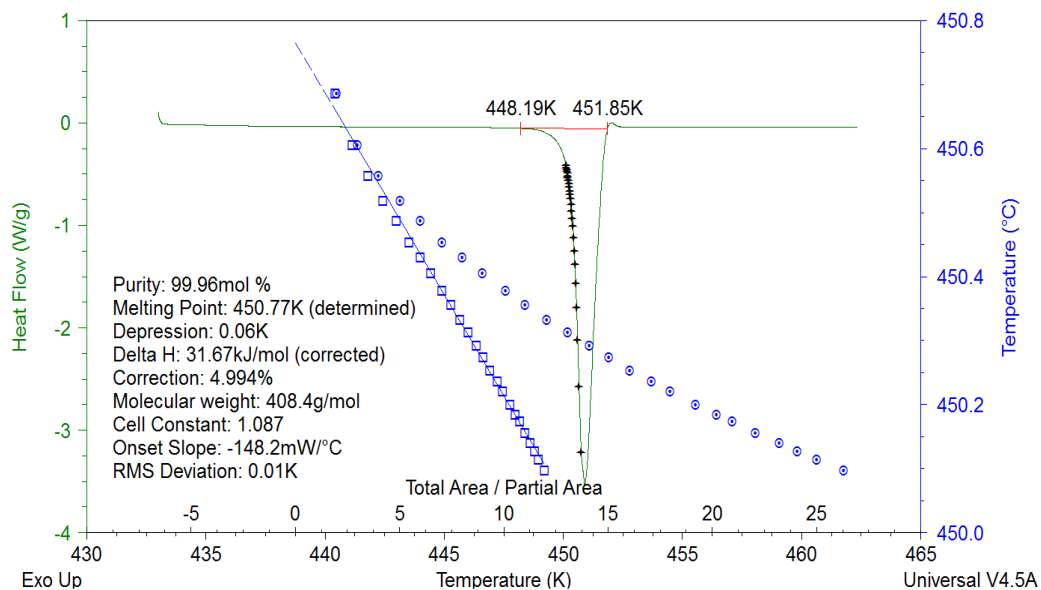


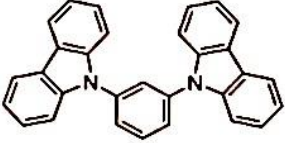
Figura 26. Termograma de fusión del 13BisCB recrystalizado en tolueno.

Se realizaron 4 experimentos para el 14BisDAB y el 13BisCB, las tabla 9 y 10 muestran la cantidad de masa que se utilizó, la pureza, temperatura y entalpía de fusión determinadas. La incertidumbre corresponde a la desviación estándar de la media.

Tabla 9. Resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión del 14BisDAB.

| 14BisDAB | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{\text{pureza}}{\%}$ | $\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ |
|----------|-----------------------|----------------------------|-----------------------------------|--|
| | 2.7008 | 99.97 | 475.68 | 46.41 |
| | 2.8072 | 99.95 | 475.78 | 45.71 |
| | 2.9371 | 99.98 | 475.73 | 45.48 |
| | 2.1965 | 99.97 | 475.70 | 46.06 |
| | | 99.97 ± 0.01 | 475.72 ± 0.02 | 45.92 ± 0.20 |

Tabla 10. Resultados de pureza, temperatura y entalpía de fusión del 13BisCB.

| 13BisCB | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{\text{pureza}}{\%}$ | $\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$ | $\frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ |
|---|-----------------------|----------------------------|-----------------------------------|--|
|  | 3.1524 | 99.95 | 450.94 | 31.35 |
| | 2.9694 | 99.96 | 450.78 | 31.22 |
| | 2.9708 | 99.95 | 450.86 | 31.64 |
| | 2.9965 | 99.96 | 450.84 | 31.68 |
| | | 99.96 ± 0.003 | 450.84 ± 0.04 | 31.47 ± 0.11 |

8.2.3 Capacidad calorífica de los compuestos

Como bien se sabe la capacidad calorífica se define como la cantidad de energía en forma de calor que se requiere suministrar a una unidad de masa para aumentar su temperatura en una cantidad diferencial a presión constante. Ésta resulta ser un dato muy valioso para determinar la entalpía de formación de diferentes compuestos. En el presente trabajo, se realizaron 4 experimentos por compuesto, la capacidad calorífica se determinó usando el método de los dos pasos en el cual se analiza la línea de referencia y la línea de muestra, como se observa en la figura 19.

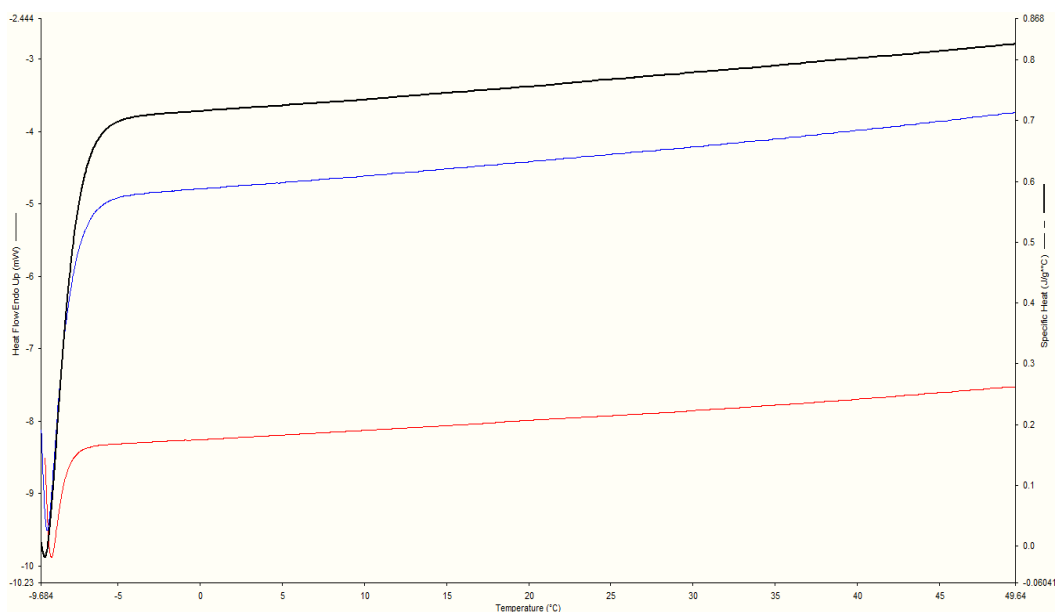
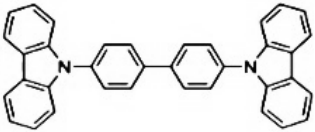
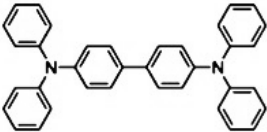


Figura 27. Termograma característico obtenido por el método de los dos pasos.

En la figura 19 la línea roja representa la línea base, ésta se realizó usando una celda de referencia y la celda de muestra vacía. La línea azul representa la línea de la muestra la cual se obtuvo empleando la celda de referencia y la celda con la masa de muestra a analizar. La línea negra es la que resulta de hacer el análisis de la capacidad calorífica

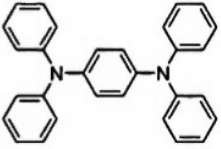
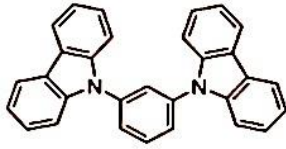
En la tabla 11 se muestra una comparación de la capacidad calorífica del 44BisCD y el TFB, se observa que el TFB presenta una mayor capacidad calorífica seguida del 44BisCD, por lo tanto es necesario aplicar una mayor cantidad de energía en forma de calor al TFB (16.088 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Tabla 11. Comparación de la C_p del 44BisCD y el TFB.

| Compuesto | C_p $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ | Compuesto | C_p $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ |
|---|---|--|---|
|  44BisCD | 539.349 |  TFB | 556.538 |
| | 538.864 | | 556.050 |
| | 538.864 | | 555.072 |
| | 539.349 | | 553.194 |
| | 539.106 ± 0.14 | | 555.194 ± 0.76 |

En la tabla 12 se muestran los valores de capacidad calorífica para el par de compuestos 14BisDAB y e 13BisCB. Se observa algo similar con los compuestos anteriores, en este caso el 14BisDAB presenta una mayor capacidad calorífica, a diferencia del 13BisCB. Existe una diferencia de $45.334 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre el 14BisDAB y el 13BisCB, análogamente al anterior par de compuestos es necesario suministrar una mayor cantidad de energía en forma de calor al 14BisDAB para poder incrementar su temperatura.

Tabla 12. Comparación de la C_p del 44BisCD y el TFB.

| Compuesto | $\frac{C_p}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$ | Compuesto | $\frac{C_p}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$ |
|---|--|---|--|
|  14BisDAB | 483.473 |  13BisCB | 444.437 |
| | 491.311 | | 444.846 |
| | 491.724 | | 445.254 |
| | 495.436 | | 446.071 |
| | 490.486 ± 2.51 | | 445.152 ± 0.35 |

De los resultados obtenidos por DSC se observó que la pureza del TFB, 14BisDAB y el 13BisCB aumentaron del 97% a un porcentaje mayor del 99.6% (tabla 8, 9 y 10) mediante el proceso de recristalización. La pureza obtenida fue necesaria para determinar las propiedades termodinámicas de estos compuestos debido que la energía depende directamente de la cantidad de masa empleada.

El 44BisCD presentó una temperatura y entalpía de fusión mayor que el TFB, sin embargo la capacidad calorífica del TFB fue mayor que la del 44BisCD. Para el otro par de compuestos la relación fue contraria, el 14BisDAB el cual presenta la ausencia del enlace carbono, tiene una mayor temperatura, entalpía y capacidad calorífica en comparación con el 13BisCB.

8.3 Calorimetría de combustión

Antes de realizar los experimentos de combustión de los compuestos de estudio fue necesario conocer las propiedades físicas de los compuestos involucrados en la reacción. Debido a que durante la reacción de combustión existe una contribución al incremento de temperatura debido al algodón y al aceite de parafina materiales auxiliares que se emplearon. En la tabla 13 se muestran los valores de masa molar y densidad de cada compuesto y material utilizado en la reacción, se observa también la capacidad calorífica de los compuestos de interés calculada previamente por DSC.

Tabla 13. Propiedades físicas de los compuestos estudiados.

| Compuesto | M (g · mol ⁻¹) | ρ (g · cm ⁻³) | C_p (J · g ⁻¹ · K ⁻¹) | $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (10 ⁻⁷ dm ³ · g ⁻¹ · K ⁻¹) |
|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| Ácido benzoico | 122.1234 | 1.320 | 1.189 | 3.864 |
| Algodón | 28.1819 | 1.500 | 1.294 | 9.28 |
| Aceite de parafina | 14.027 | 0.857 | 2.217 | 2.06 |
| 14BisDAB | 412.52 | 1.190 | 1.189 ± 0.006 | 1.6* |
| 13BisCB | 408.49 | 1.171 | 1.090 ± 0.0009 | 1.6* |
| 44BisCD | 484.5891 | 1.171 | 1.113 ± 0.0003 | 1.6* |
| TFB | 488.6209 | 1.191 | 1.136 ± 0.002 | 1.6* |

*Valor recomendado para compuestos orgánicos.

En este paso, el equipo se calibró nuevamente debido a que la cubeta calorimétrica fue reemplazada por un dewar, esta calibración fue realizada usando ácido benzoico (39j) certificado por el NIST, los resultados de la calibración se muestran en la tabla 14.

Las tablas 15, 16, 17 y 18 muestran los resultados experimentales para cada compuesto.

Tabla 14. Resultados de los experimentos de calibración con ácido benzoico (NIST 39j) a 298.15 K y 0.1 MPa.

| Parámetros | Experimentos | | | | | | |
|---|--------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| m (AB)/g | 0.01568 | 0.01558 | 0.01475 | 0.01603 | 0.01728 | 0.01083 | 0.01027 |
| m (algodón)/g | 0.00050 | 0.00050 | 0.00055 | 0.00045 | 0.00050 | 0.00055 | 0.00061 |
| m (platino)/g | 0.20241 | 0.20268 | 0.20484 | 0.20585 | 0.20587 | 0.20504 | 0.20350 |
| T_i /K | 242.604 | 243.609 | 237.360 | 240.295 | 234.937 | 236.260 | 236.210 |
| T_f /K | 244.776 | 245.785 | 239.419 | 242.476 | 237.325 | 237.823 | 237.710 |
| ΔT_c /K | 0.2084 | 0.2082 | 0.1968 | 0.2133 | 0.2305 | 0.1460 | 0.1392 |
| $\varepsilon(\text{cont.}) \cdot (-\Delta T_c)$ /kJ | 0.2420 | 0.2437 | 0.2187 | 0.2227 | 0.2302 | 0.1594 | 0.1516 |
| ΔU_{ign} /J | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 |
| $-\Delta U_{\text{IBP}}$ /kJ | 422.3552 | 419.7156 | 398.6546 | 430.7253 | 464.5653 | 295.1881 | 281.4229 |
| ΔU_{Σ} /kJ | -0.3098 | -0.3077 | -0.2907 | -0.2957 | -0.3199 | -0.2072 | -0.1963 |
| $-m'' \Delta_{\text{cu}}^{\circ}(\text{algodón})$ /kJ | 84.726 | 84.726 | 93.199 | 76.253 | 84.726 | 93.199 | 103.366 |
| $-m' \Delta_{\text{cu}}^{\circ}(\text{BA})$ /kJ | 414.1924 | 411.5507 | 389.6254 | 423.3957 | 456.4126 | 286.0754 | 271.2826 |
| $\varepsilon(\text{calor}) \cdot (-\Delta T_c)$ /kJ | 426.2972 | 423.6559 | 402.6199 | 434.6866 | 468.5191 | 299.2127 | 285.4553 |
| $\varepsilon(\text{calor})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ | 2045.5719 | 2034.8.506 | 2045.8328 | 2037.9118 | 2032.6208 | 2049.4020 | 2050.6846 |
| $\varepsilon(\text{calor})/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 2042.4107 \pm 2.73$ | | | | | | | |

Donde m (AB) es la masa del ácido benzoico, m (algodón) es la masa del algodón y m (platino) la masa de platino, T_i y T_f representan la temperatura inicial y final, respectivamente, ΔT_c es el incremento de temperatura corregido, $\varepsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_c)$ es el equivalente calorimétrico del contenido de la bomba, ΔU_{ign} energía de ignición aplicada para realizar el proceso de combustión, ΔU_{IBP} es la energía del proceso isotérmico de la bomba, ΔU_{Σ} , representa la corrección al estado estándar, $\Delta_{\text{cu}}^{\circ}$ es la energía de combustión másica y $\varepsilon(\text{calor})$ es el equivalente calorimétrico del calorímetro.

Tabla 15. Resultados de los experimentos de combustión 1,4 bis(difenilamino)benceno a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.

| Parámetros | Experimentos | | | | | | |
|---|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| m (14BisDAB)/g | 0.01174 | 0.01301 | 0.01383 | 0.01085 | 0.0126 | 0.0118 | 0.01187 |
| m (parafina)/g | 0.00439 | 0.00395 | 0.00359 | 0.00406 | 0.0054 | 0.00368 | 0.00425 |
| m (algodón)/g | 0.0006 | 0.00059 | 0.00065 | 0.00056 | 0.00057 | 0.00045 | 0.00062 |
| m (platino)/g | 0.20258 | 0.20264 | 0.20234 | 0.20230 | 0.20214 | 0.20205 | 0.20236 |
| T_i /K | 296.2732 | 296.3399 | 296.3822 | 296.1807 | 296.3404 | 296.1839 | 296.6264 |
| T_f /K | 296.6032 | 296.6826 | 296.7329 | 296.4876 | 296.7114 | 296.5005 | 296.9593 |
| ΔT_c /K | 0.3256 | 0.3388 | 0.3463 | 0.3011 | 0.3645 | 0.3090 | 0.3259 |
| $\varepsilon_i(\text{cont.})$ /J·K ⁻¹ | 1.1103 | 1.1117 | 1.1127 | 1.1092 | 1.1111 | 1.1100 | 1.1104 |
| $\varepsilon_f(\text{cont.})$ /J·K ⁻¹ | 1.1142 | 1.1169 | 1.1186 | 1.1113 | 1.1177 | 1.1129 | 1.1144 |
| $-\Delta U_{IBP}$ /J | 661.0947 | 688.2091 | 703.4166 | 611.1921 | 740.6704 | 627.3410 | 659.7514 |
| ΔU (HNO ₃) /J | 0.0877 | 0.1188 | 0.0979 | 0.0985 | 0.0835 | 0.1229 | 0.1188 |
| ΔU_{ign} /J | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 |
| ΔU_{Σ} /J | 0.2151 | 0.2446 | 0.2643 | 0.1964 | 0.2304 | 0.2174 | 0.2191 |
| $(\Delta_c u^{\circ})$ (parafina)/J | 206.6553 | 185.9427 | 168.9960 | 191.1208 | 254.2001 | 173.2327 | 200.0649 |
| $(\Delta_c u^{\circ})$ (algodón)/J | 10.1671 | 9.9977 | 11.0144 | 9.4893 | 9.6588 | 7.6253 | 10.5060 |
| $(-\Delta_c u^{\circ})$ (14BisDAB)/J·g ⁻¹ | 37816.8 | 37809.8 | 37819.5 | 37814.5 | 37817.3 | 37808.7 | 37813.2 |
| $\langle \Delta_c u^{\circ}(298.15\text{K}) = 37814.25 \pm 1.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \rangle$ | | | | | | | |

Donde m (14BisDAB) es la masa del 1,4Bis(difenilamino)benceno, m (parafina) la masa del aceite de parafina, m (algodón) la masa de algodón y m (platino) la masa de platino, T_i y T_f representan la temperatura inicial y final respectivamente, ΔT_c es el incremento de temperatura corregido, $\varepsilon_i(\text{cont.})$, energía equivalente del contenido inicial de la bomba; $\varepsilon_f(\text{cont.})$, energía equivalente del contenido final de la bomba, $-\Delta U_{\text{ign}}$ energía de ignición aplicada para realizar el proceso de combustión, ΔU_{IBP} es la energía del proceso isotérmico de la bomba, ΔU_{Σ} , representa la corrección al estado estándar, $\Delta_c u^{\circ}$ es la energía de combustión másica y $\Delta U(\text{HNO}_3)$, energía de corrección por la formación del ácido nítrico.

Tabla 16. Resultados de los experimentos de combustión 1,3 bis(*N*-carbazol)benzeno a $T = 298.15$ K y $p^0 = 0.1$ MPa.

| Parámetros | Experimentos | | | | | | |
|--|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| m (13BisCB)/g | 0.01031 | 0.01211 | 0.0115 | 0.01101 | 0.01177 | 0.01119 | 0.01166 |
| m (parafina)/g | 0.00277 | 0.00168 | 0.00314 | 0.00309 | 0.00315 | 0.00367 | 0.00282 |
| m (algodón)/g | 0.00055 | 0.00062 | 0.00054 | 0.00055 | 0.00053 | 0.0005 | 0.0005 |
| m (platino)/g | 0.20265 | 0.02027 | 0.20268 | 0.20198 | 0.20235 | 0.20163 | 0.20252 |
| T_i /K | 296.4052 | 296.4589 | 296.1709 | 296.1832 | 296.4905 | 296.2753 | 296.2047 |
| T_f /K | 296.6631 | 296.7315 | 296.4598 | 296.4632 | 296.7896 | 296.5690 | 296.4883 |
| ΔT_c /K | 0.2559 | 0.2636 | 0.2857 | 0.2758 | 0.2907 | 0.2905 | 0.2809 |
| $\varepsilon_i(\text{cont.})$ /J·K ⁻¹ | 1.1078 | 1.0850 | 1.1091 | 1.1085 | 1.1093 | 1.1085 | 1.1091 |
| $\varepsilon_f(\text{cont.})$ /J·K ⁻¹ | 1.1057 | 1.0830 | 1.1091 | 1.1077 | 1.1096 | 1.1090 | 1.1087 |
| $-\Delta U_{\text{IBP}}$ /J | 518.6903 | 534.5867 | 579.6497 | 559.4609 | 589.8874 | 592.4209 | 569.8416 |
| $\Delta U(\text{HNO}_3)$ /J | 0.0758 | 0.0698 | 0.0758 | 0.0607 | 0.0638 | 0.0668 | 0.0668 |
| ΔU_{ign} /J | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 |
| ΔU_{Σ} /J | 0.1982 | 0.2459 | 0.2235 | 0.2128 | 0.2296 | 0.2138 | 0.2282 |
| $(\Delta_c u^0)$ (parafina)/J | 130.3953 | 79.0845 | 147.8127 | 145.4590 | 148.2834 | 172.7619 | 132.7490 |
| $(\Delta_c u^0)$ (algodón)/J | 9.3199 | 10.5060 | 9.1504 | 9.3199 | 8.9810 | 8.4726 | 8.4726 |
| $(-\Delta_c u^0)$ (13BisCB)/J·g ⁻¹ | 36731.4 | 36720.1 | 36729.3 | 36731.0 | 36731.5 | 36720.8 | 36734.6 |
| $\langle \Delta_c u^0(298.15\text{K}) = 36728.4 \pm 2.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \rangle$ | | | | | | | |

Donde m (13BisCB) es la masa del 1,3-Bis(*N*-carbazol), m (parafina) la masa del aceite de parafina, m (algodón) la masa de algodón y m (platino) la masa de platino, T_i y T_f representan la temperatura inicial y final respectivamente, ΔT_c es el incremento de temperatura corregido, $\varepsilon_i(\text{cont.})$, energía equivalente del contenido inicial de la bomba; $\varepsilon_f(\text{cont.})$, energía equivalente del contenido final de la bomba, $-\Delta U_{\text{ign}}$ energía de ignición aplicada para realizar el proceso de combustión, ΔU_{IBP} es la energía del proceso isotérmico de la bomba, ΔU_{Σ} , representa la corrección al estado estándar, $\Delta_c u^0$ es la energía de combustión másica y $\Delta U(\text{HNO}_3)$, energía de corrección por la formación del ácido nítrico.

Tabla 17. Resultados de los experimentos de combustión 4,4Bis(*N*-carbazol)1,1´difenilo a $T = 298.15$ K y $p^0 = 0.1$ MPa.

| Parámetros | Experimentos | | | | | |
|--|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| m (44BisCD)/g | 0.01105 | 0.01431 | 0.01243 | 0.01186 | 0.01150 | 0.00999 |
| m (parafina)/g | 0.00378 | 0.00294 | 0.00371 | 0.00408 | 0.00362 | 0.00448 |
| m (algodón)/g | 0.00065 | 0.00045 | 0.00054 | 0.00058 | 0.00050 | 0.00054 |
| m (platino)/g | 0.20354 | 0.20297 | 0.20297 | 0.20342 | 0.20258 | 0.20268 |
| T_i /K | 296.1944 | 296.5846 | 296.1928 | 296.6802 | 296.1773 | 296.2417 |
| T_f /K | 296.5013 | 296.9263 | 296.5189 | 297.0024 | 296.4821 | 296.5374 |
| ΔT_c /K | 0.2952 | 0.3342 | 0.3179 | 0.3161 | 0.2987 | 0.2905 |
| $\varepsilon_i(\text{cont.})$ /J·K ⁻¹ | 1.1175 | 1.1187 | 1.1186 | 1.1188 | 1.1171 | 1.1174 |
| $\varepsilon_f(\text{cont.})$ /J·K ⁻¹ | 1.1214 | 1.1237 | 1.1238 | 1.1245 | 1.1210 | 1.1221 |
| $-\Delta U_{\text{IBP}}$ /J | 599.0309 | 678.7981 | 645.3831 | 641.8507 | 606.1703 | 589.3511 |
| ΔU (HNO ₃) /J | 0.0906 | 0.0906 | 0.1105 | 0.0950 | 0.0906 | 0.0795 |
| ΔU_{ign} /J | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 |
| ΔU_{Σ} /J | 0.2742 | 0.3401 | 0.3061 | 0.2950 | 0.2805 | 0.2543 |
| $(\Delta_c u^0)$ (parafina)/J | 174.7685 | 135.9317 | 171.5329 | 188.6390 | 167.3709 | 207.1330 |
| $(\Delta_c u^0)$ (algodón)/J | 11.0067 | 7.6200 | 9.1440 | 9.8213 | 8.4667 | 9.1440 |
| $(-\Delta_c u^0)$ (44BisCD)/J·g ⁻¹ | 37349.7 | 37365.2 | 37352.1 | 37350.8 | 37385.3 | 37329.1 |
| $\langle \Delta_c u^0(298.15\text{K}) = -37355.12 \pm 7.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \rangle$ | | | | | | |

Donde m (44BisCD) es la masa del 4,4Bis(*N*-carbazol)1,1´difenilo, m (parafina) la masa del aceite de parafina, m (algodón) la masa de algodón y m (platino) la masa de platino, T_i y T_f representan la temperatura inicial y final respectivamente, ΔT_c es el incremento de temperatura corregido, $\varepsilon_i(\text{cont.})$, energía equivalente del contenido inicial de la bomba; $\varepsilon_f(\text{cont.})$, energía equivalente del contenido final de la bomba, $-\Delta U_{\text{ign}}$ energía de ignición aplicada para realizar el proceso de combustión, ΔU_{IBP} es la energía del proceso isotérmico de la bomba, ΔU_{Σ} , representa la corrección al estado estándar, $\Delta_c u^0$ es la energía de combustión másica y $\Delta U(\text{HNO}_3)$, energía de corrección por la formación del ácido nítrico.

Tabla 18. Resultados de los experimentos de combustión Tetra-*N*-fenilbencidina a $T = 298.15$ K y $p^{\circ} = 0.1$ MPa.

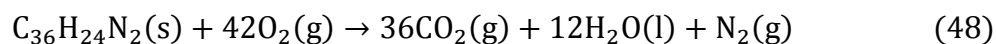
| Parámetros | Experimentos | | | | | |
|---|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| m (TFB)/g | 0.01551 | 0.01481 | 0.01541 | 0.01525 | 0.01489 | 0.01453 |
| m (parafina)/g | 0.00564 | 0.00583 | 0.00523 | 0.00496 | 0.00447 | 0.00398 |
| m (algodón)/g | 0.00056 | 0.00053 | 0.00060 | 0.00043 | 0.00063 | 0.00054 |
| m (platino)/g | 0.20305 | 0.20246 | 0.20229 | 0.20270 | 0.20206 | 0.20263 |
| T_i /K | 296.1955 | 296.1779 | 296.1983 | 296.2335 | 296.6246 | 296.3014 |
| T_f /K | 296.6231 | 296.5963 | 296.6174 | 296.6428 | 297.0229 | 296.6759 |
| ΔT_c /K | 0.4224 | 0.4112 | 0.4115 | 0.4006 | 0.3849 | 0.3660 |
| $\varepsilon_i(\text{cont.}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ | 1.1264 | 1.1260 | 1.1254 | 1.1244 | 1.1232 | 1.1216 |
| $\varepsilon_f(\text{cont.}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ | 1.1442 | 1.1433 | 1.1419 | 1.1397 | 1.1367 | 1.1331 |
| $-\Delta U_{\text{IBP}} / \text{J}$ | 859.0319 | 840.2660 | 836.2499 | 814.4329 | 782.3158 | 743.8135 |
| $\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$ | 0.1226 | 0.1255 | 0.1226 | 0.1226 | 0.1312 | 0.0798 |
| $\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$ | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 | 4.1840 |
| $\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$ | 0.3886 | 0.3738 | 0.3818 | 0.3729 | 0.3608 | 0.3452 |
| $(\Delta_c u^{\circ})$ (parafina)/J | 260.7657 | 269.5504 | 241.8093 | 229.3259 | 206.6707 | 184.0155 |
| $(\Delta_c u^{\circ})$ (algodón)/J | 9.5903 | 9.0766 | 10.2754 | 7.3640 | 10.7891 | 9.2478 |
| $(-\Delta_c u^{\circ})$ (TFB)/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ | 37915.2 | 37882.3 | 37869.5 | 37846.1 | 37894.8 | 37853.9 |
| $\langle \Delta_c u^{\circ}(298.15\text{K}) = 37877.0 \pm 10.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \rangle$ | | | | | | |

Donde m (TFB) es la masa del Tetra-*N*-fenilbencidina, m (parafina) la masa del aceite de parafina, m (algodón) la masa de algodón y m (platino) la masa de platino, T_i y T_f representan la temperatura inicial y final respectivamente, ΔT_c es el incremento de temperatura corregido, $\varepsilon_i(\text{cont.})$, energía equivalente del contenido inicial de la bomba; $\varepsilon_f(\text{cont.})$, energía equivalente del contenido final de la bomba, $-\Delta U_{\text{ign}}$ energía de ignición aplicada para realizar el proceso de combustión, ΔU_{IBP} es la energía del proceso isotérmico de la bomba, ΔU_{Σ} , representa la corrección al estado estándar, $\Delta_c u^{\circ}$ es la energía de combustión másica y $\Delta U(\text{HNO}_3)$, energía de corrección por la formación del ácido nítrico

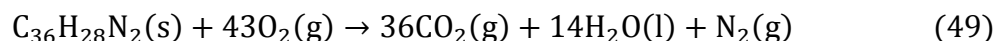
Después de obtener los valores de energía de combustión estándar para cada compuesto es necesario hacer un balance adecuado de la reacción de combustión que se muestra en la ecuación 2,

Las ecuaciones quedan de la siguiente manera:

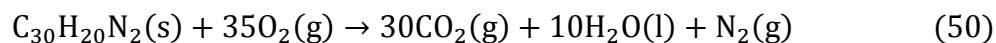
44BisCD



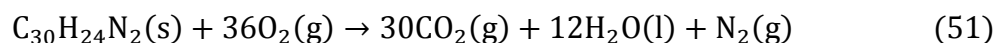
TFB



13BisCB



14BisDAB



A continuación se determina la entalpía de combustión a través de las ecuaciones 8 y 9. Los valores de las entalpías de formación del agua líquida y del dióxido de carbono gaseoso son $-285.830 \pm 0.042 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $-393.51 \pm 0.13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente [51]. A continuación se muestra el procedimiento para el 4,4'-Bis(*N*-Carbazol)1,1difenilo.

Lo primero que se realiza es transformar la energía de combustión másica a molar estándar

$$M = 484.5891 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_c u^o = -37355.4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$\Delta_c U_m^o = (-37126.12 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}) \cdot (484.59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \left(\frac{1\text{kJ}}{1000\text{J}} \right) = -18102.02\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Después se realiza el cálculo de la variación de la cantidad de sustancia gaseosa con la ecuación 48 y 9 como se muestra a continuación



$$\Delta n = \sum v_f(\text{gas}) - \sum v_i(\text{gas})$$

$$\Delta n = 36 + 1 - 42 = -5$$

Conociendo la variación de la cantidad de sustancia gaseosa se hace el cálculo de la entalpía de combustión molar estándar con la ecuación 8

$$\Delta_c H_m^o = \Delta_c U_m^o + \Delta n RT$$

$$\Delta_c H_m^o = -18102.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + [-5(8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} 298.15 \text{ K})]$$

$$\Delta_c H_m^o = -18114.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Obteniéndose la $\Delta_c H_m^o$ se realiza el cálculo de la entalpía de formación molar estándar aplicando la ley de Hess a través de la ecuación 10

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

$$\Delta_f H_m^o(C_{36}H_{24}N_{2(s)}) = \left[(36 \cdot \Delta_f H_m^o(CO_{2(g)})) + (12 \cdot \Delta_f H_m^o(H_2O_{(l)})) \right] - \Delta_c H_m^o$$

Se despeja la entalpía de formación del compuestos de estudio dado que se conoce la entalpía de reacción (combustión)

$$\Delta_f H_m^o(C_{36}H_{24}N_{2(s)}) = \left[(36 \cdot (-393.51)) + (12 \cdot (-285.83)) \right] - \Delta_c H_m^o$$

Finalmente, se hace la sustitución de las entalpías de formación molar estándar del agua, dióxido de carbono y de la reacción de combustión

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^o(C_{36}H_{24}N_{2(s)}) \\ = \left[[(36 \cdot (-393.51)) + (12 \cdot (-285.83))] - (-18114.4) \right] \cdot \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_f H_m^o(C_{36}H_{24}N_{2(s)}) = 518.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

El procedimiento se aplica para los demás compuestos. Las ecuaciones para los tres compuestos son las siguientes:

TFB

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_{2(s)}) = \left[\left(36\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_{2(g)}) \right) + \left(14\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \right) \right] - \Delta_c H_m^\circ(\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_{2(s)})$$

13BisCB

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_{2(s)}) = \left[\left(30\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_{2(g)}) \right) + \left(10\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \right) \right] - \Delta_c H_m^\circ(\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_{2(s)})$$

14BisDAB

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_{2(s)}) = \left[\left(30\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_{2(g)}) \right) + \left(12\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \right) \right] - \Delta_c H_m^\circ(\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_{2(s)})$$

En la tabla 19 se muestran la energía de combustión molar estándar, la entalpía de combustión molar estándar y la entalpía de formación molar estándar de los cuatro compuestos de estudio. La incertidumbre asociada a la entalpía de formación corresponde a la incertidumbre total como lo recomienda Olofsson [52].

Tabla 19. Energía y entalpía de combustión molar estándar, entalpía de formación molar estándar de los compuestos estudiados, a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$.

| Compuesto | $\frac{-\Delta_c U_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{-\Delta_c H_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ |
|-----------|---|---|--|
| 44BisCD | 18102.0 ± 12.5 | 18114.4 ± 12.5 | 518.1 ± 13.4 |
| TFB | 18507.5 ± 12.1 | 18522.4 ± 12.1 | 354.4 ± 12.9 |
| 14BisDAB | 15599.3 ± 2.9 | 15611.7 ± 2.9 | 376.5 ± 7.0 |
| 13BisCB | 15003.3 ± 2.8 | 15013.2 ± 2.8 | 349.6 ± 6.9 |

De acuerdo con valores que se observan en la tabla 19 el orden en la estabilidad que presentan los compuestos fue el siguiente:

Para el primer caso que es el 44BisCD y el TFB, el segundo presentó un valor de $\Delta_f H_m^o$ menor al de su análogo demostrando ser más estable, de igual manera su entalpía de combustión fue mayor por lo cual liberó una mayor cantidad de energía en la combustión esto se puede deber a que presenta en su estructura 4 hidrógenos más que el 44BisCD.

Para el segundo par de compuestos la relación fue diferente, en esta caso el que presentó menor $\Delta_f H_m^o$ fue el 13BisCB el cual en su estructura tiene 4 hidrógenos menos, sin embargo la diferencia energética fue de $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, una diferencia menor comparada a los $163.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ existente entre el TFB y el 44BisCD.

Ahora bien, la energía de Gibbs es un criterio de estabilidad muy importante cuando se tienen procesos a temperatura y presión constantes y engloba los términos entálpicos y entrópicos, es decir contempla la energía de los enlaces que constituyen a la molécula y su distribución espacial. Debido a que no se llevó a cabo la determinación de la entropía molar estándar de formación para los compuestos y al contar con la entalpía de formación molar estándar se puede hacer la siguiente consideración:

La entropía de formación molar estándar para especies sólidas es pequeño comparada con su entalpía, por lo tanto la estabilidad de una especie química puede ser estimada solo con su entalpía de formación molar estándar. Con base en esta consideración, el TFB es más estable que el 44BisCD y el 13BisCB es más estable que el 14BisDAB.

8.4 Determinación de la entalpía de sublimación

Los resultados de las pruebas que se realizaron en el desarrollo experimental para observar si los compuestos de estudio se descomponían, demostraron que estos soportaron 100 °C por arriba de su temperatura de fusión sin presentar algún cambio de fase o descomposición. En las pruebas preliminares realizadas en el TGA se observó que no existía pérdida de masa antes de su temperatura de fusión es decir no sublimaba, por lo que el cambio de fase que se observó fue la vaporización. Para cada compuesto se realizaron 4 experimentos.

La tabla 20 y 21 muestra los resultados de los 4 experimentos que se realizaron para el 44BisCD y el TFB, se observa el intervalo de temperatura analizado, la masa y la velocidad de pérdida de ésta, el inverso de la temperatura y el logaritmo de la velocidad de pérdida de masa con la cual se realizó la regresión lineal para la obtención de la entalpía de vaporización.

Tabla 20. Masa, velocidad de pérdida de masa e intervalo de temperatura de 610 a 640 K para el cálculo de la entalpía de vaporización del 44BisCD.

| $\frac{T}{K}$ | $\frac{m}{mg}$ | $\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{kg \cdot s^{-1}}$ | $\frac{(1/T) \cdot 10^3}{K^{-1}}$ | $\frac{\ln((dm/dt) \cdot T)}{K^{-1}}$ |
|--|----------------|--|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Serie 1 | | | | |
| 610 | 16.2672 | 0.6008 | 1.6393 | -14.8194 |
| 612 | 16.2596 | 0.6683 | 1.6340 | -14.7096 |
| 614 | 16.2512 | 0.7260 | 1.6287 | -14.6235 |
| 616 | 16.2420 | 0.8037 | 1.6234 | -14.5185 |
| 618 | 16.2319 | 0.8780 | 1.6181 | -14.4269 |
| 620 | 16.2209 | 0.9666 | 1.6129 | -14.3275 |
| 622 | 16.2088 | 1.0543 | 1.6077 | -14.2374 |
| 624 | 16.1956 | 1.1391 | 1.6026 | -14.1569 |
| 626 | 16.1812 | 1.2623 | 1.5974 | -14.0510 |
| 628 | 16.1653 | 1.3784 | 1.5924 | -13.9598 |
| 630 | 16.1480 | 1.4929 | 1.5873 | -13.8768 |
| 632 | 16.1295 | 1.6402 | 1.5823 | -13.7795 |
| 634 | 16.1092 | 1.7709 | 1.5773 | -13.6997 |
| 636 | 16.0869 | 1.9239 | 1.5723 | -13.6137 |
| 638 | 16.0628 | 2.0858 | 1.5674 | -13.5298 |
| 640 | 16.0365 | 2.2698 | 1.5625 | -13.4421 |
| $\Delta_{\text{vap}}H(625 \text{ K}) = 148.5 \pm 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | $r^2 = 0.9998$ |

| Serie 2 | | | | |
|--|---------|--------|----------------|----------|
| 610 | 15.2654 | 0.5407 | 1.6393 | -14.9247 |
| 612 | 15.2581 | 0.5909 | 1.6340 | -14.8326 |
| 614 | 15.2506 | 0.6901 | 1.6287 | -14.6742 |
| 616 | 15.2418 | 0.7321 | 1.6234 | -14.6119 |
| 618 | 15.2325 | 0.8172 | 1.6181 | -14.4986 |
| 620 | 15.2225 | 0.8978 | 1.6129 | -14.4014 |
| 622 | 15.2113 | 0.9577 | 1.6077 | -14.3336 |
| 624 | 15.1991 | 1.0467 | 1.6026 | -14.2414 |
| 626 | 15.1860 | 1.1477 | 1.5974 | -14.1462 |
| 628 | 15.1715 | 1.2478 | 1.5924 | -14.0594 |
| 630 | 15.1558 | 1.3743 | 1.5873 | -13.9596 |
| 632 | 15.1387 | 1.4812 | 1.5823 | -13.8815 |
| 634 | 15.1201 | 1.6040 | 1.5773 | -13.7987 |
| 636 | 15.1000 | 1.7806 | 1.5723 | -13.6911 |
| 638 | 15.0778 | 1.8957 | 1.5674 | -13.6253 |
| 640 | 15.0541 | 2.0764 | 1.5625 | -13.5312 |
| $\Delta_{\text{vap}}H(625 \text{ K}) = 148.5 \pm 1.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9985$ | |
| Serie 3 | | | | |
| 610 | 15.2651 | 0.5569 | 1.6393 | -14.8952 |
| 612 | 15.2581 | 0.6098 | 1.6340 | -14.8012 |
| 614 | 15.2504 | 0.6513 | 1.6287 | -14.7321 |
| 616 | 15.2421 | 0.7047 | 1.6234 | -14.6500 |
| 618 | 15.2332 | 0.8433 | 1.6181 | -14.4672 |
| 620 | 15.2228 | 0.8450 | 1.6129 | -14.4620 |
| 622 | 15.2120 | 0.9412 | 1.6077 | -14.3509 |
| 624 | 15.1999 | 1.0557 | 1.6026 | -14.2329 |
| 626 | 15.1867 | 1.1844 | 1.5974 | -14.1147 |
| 628 | 15.1722 | 1.2292 | 1.5924 | -14.0743 |
| 630 | 15.1566 | 1.3472 | 1.5873 | -13.9795 |
| 632 | 15.1396 | 1.4816 | 1.5823 | -13.8812 |
| 634 | 15.1208 | 1.6219 | 1.5773 | -13.7876 |
| 636 | 15.1005 | 1.7804 | 1.5723 | -13.6912 |
| 638 | 15.0783 | 1.9107 | 1.5674 | -13.6174 |
| 640 | 15.0544 | 2.0512 | 1.5625 | -13.5434 |
| $\Delta_{\text{vap}}H(625 \text{ K}) = 148.8 \pm 2.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9971$ | |
| Serie 4 | | | | |
| 610 | 17.4009 | 0.5549 | 1.6393 | -14.8988 |
| 612 | 17.3940 | 0.5678 | 1.6340 | -14.8724 |
| 614 | 17.3870 | 0.6439 | 1.6287 | -14.7435 |

| | | | | |
|---|---------|--------|--------|----------------|
| 616 | 17.3790 | 0.7048 | 1.6234 | -14.6499 |
| 618 | 17.3694 | 0.8064 | 1.6181 | -14.5119 |
| 620 | 17.3595 | 0.8557 | 1.6129 | -14.4494 |
| 622 | 17.3491 | 0.9578 | 1.6077 | -14.3335 |
| 624 | 17.3375 | 0.9676 | 1.6026 | -14.3200 |
| 626 | 17.3242 | 1.1081 | 1.5974 | -14.1813 |
| 628 | 17.3101 | 1.2561 | 1.5924 | -14.0527 |
| 630 | 17.2948 | 1.3011 | 1.5873 | -14.0143 |
| 632 | 17.2782 | 1.4722 | 1.5823 | -13.8876 |
| 634 | 17.2597 | 1.5669 | 1.5773 | -13.8221 |
| 636 | 17.2402 | 1.7163 | 1.5723 | -13.7279 |
| 638 | 17.2187 | 1.8774 | 1.5674 | -13.6350 |
| 640 | 17.1950 | 2.0182 | 1.5625 | -13.5596 |
| $\Delta_{vap}H(625 K) = 148.8 \pm 2.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | $r^2 = 0.9968$ |
| $\langle \Delta_{vap}H(625 K) \rangle = 148.5 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | |

Tabla 21. Masa, velocidad de pérdida de masa e intervalo de temperatura de 560 a 590 K para el cálculo de la entalpía de vaporización del TFB.

| $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$ | $\frac{(1/T) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$ | $\frac{\ln(dm/dt) \cdot T}{\text{K}^{-1}}$ |
|---|-----------------------|--|--|--|
| Serie 1 | | | | |
| 560 | 9.7527 | 0.4494 | 1.7857 | -15.1952 |
| 562 | 9.7470 | 0.4755 | 1.7794 | -15.1352 |
| 564 | 9.7411 | 0.5011 | 1.7730 | -15.0792 |
| 566 | 9.7342 | 0.6639 | 1.7668 | -14.7943 |
| 568 | 9.7266 | 0.6298 | 1.7606 | -14.8436 |
| 570 | 9.7184 | 0.7317 | 1.7544 | -14.6900 |
| 572 | 9.7093 | 0.8006 | 1.7483 | -14.5965 |
| 574 | 9.6993 | 0.8824 | 1.7422 | -14.4958 |
| 576 | 9.6882 | 0.9518 | 1.7361 | -14.4166 |
| 578 | 9.6761 | 1.0528 | 1.7301 | -14.3123 |
| 580 | 9.6628 | 1.1544 | 1.7241 | -14.2166 |
| 582 | 9.6483 | 1.2587 | 1.7182 | -14.1267 |
| 584 | 9.6324 | 1.3765 | 1.7123 | -14.0338 |
| 586 | 9.6151 | 1.5147 | 1.7065 | -13.9347 |
| 588 | 9.5962 | 1.6500 | 1.7007 | -13.8458 |
| 590 | 9.5754 | 1.7944 | 1.6949 | -13.7585 |
| $\Delta_{vap}H(575 K) = 133.5 \pm 2.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | $r^2 = 0.9935$ |

| Serie 2 | | | | |
|---|---------|--------|----------------|----------|
| 560 | 9.5204 | 0.4558 | 1.7857 | -15.1810 |
| 562 | 9.5149 | 0.4773 | 1.7794 | -15.1314 |
| 564 | 9.5085 | 0.5439 | 1.7730 | -14.9972 |
| 566 | 9.5017 | 0.5887 | 1.7668 | -14.9144 |
| 568 | 9.4944 | 0.6512 | 1.7606 | -14.8101 |
| 570 | 9.4861 | 0.7251 | 1.7544 | -14.6991 |
| 572 | 9.4772 | 0.7703 | 1.7483 | -14.6351 |
| 574 | 9.4673 | 0.8895 | 1.7422 | -14.4877 |
| 576 | 9.4561 | 0.9594 | 1.7361 | -14.4086 |
| 578 | 9.4440 | 1.0721 | 1.7301 | -14.2941 |
| 580 | 9.4307 | 1.1817 | 1.7241 | -14.1933 |
| 582 | 9.4161 | 1.2253 | 1.7182 | -14.1536 |
| 584 | 9.4004 | 1.3699 | 1.7123 | -14.0386 |
| 586 | 9.3828 | 1.5244 | 1.7065 | -13.9284 |
| 588 | 9.3640 | 1.6303 | 1.7007 | -13.8578 |
| 590 | 9.3431 | 1.8240 | 1.6949 | -13.7421 |
| $\Delta_{vap}H(575 K) = 133.3 \pm 1.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9984$ | |
| Serie 3 | | | | |
| 560 | 11.3835 | 0.4251 | 1.7857 | -15.2507 |
| 562 | 11.3778 | 0.4415 | 1.7794 | -15.2094 |
| 564 | 11.3718 | 0.5700 | 1.7730 | -14.9503 |
| 566 | 11.3654 | 0.5570 | 1.7668 | -14.9698 |
| 568 | 11.3578 | 0.6800 | 1.7606 | -14.7668 |
| 570 | 11.3499 | 0.7007 | 1.7544 | -14.7333 |
| 572 | 11.3411 | 0.7992 | 1.7483 | -14.5983 |
| 574 | 11.3306 | 0.8330 | 1.7422 | -14.5534 |
| 576 | 11.3195 | 0.9737 | 1.7361 | -14.3938 |
| 578 | 11.3079 | 1.0333 | 1.7301 | -14.3309 |
| 580 | 11.2945 | 1.1182 | 1.7241 | -14.2485 |
| 582 | 11.2801 | 1.2492 | 1.7182 | -14.1343 |
| 584 | 11.2642 | 1.3575 | 1.7123 | -14.0477 |
| 586 | 11.2469 | 1.5521 | 1.7065 | -13.9104 |
| 588 | 11.2279 | 1.5901 | 1.7007 | -13.8828 |
| 590 | 11.2071 | 1.7937 | 1.6949 | -13.7588 |
| $\Delta_{vap}H(575 K) = 135.8 \pm 3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9931$ | |
| Serie 4 | | | | |
| 560 | 11.4435 | 0.4209 | 1.7857 | -15.2608 |
| 562 | 11.4379 | 0.5061 | 1.7794 | -15.0727 |
| 564 | 11.4319 | 0.5026 | 1.7730 | -15.0761 |

| | | | | |
|---|---------|--------|----------------|----------|
| 566 | 11.4252 | 0.6006 | 1.7668 | -14.8946 |
| 568 | 11.4178 | 0.6470 | 1.7606 | -14.8165 |
| 570 | 11.4097 | 0.7280 | 1.7544 | -14.6951 |
| 572 | 11.4004 | 0.7829 | 1.7483 | -14.6189 |
| 574 | 11.3906 | 0.8820 | 1.7422 | -14.4962 |
| 576 | 11.3795 | 0.9499 | 1.7361 | -14.4186 |
| 578 | 11.3674 | 1.0379 | 1.7301 | -14.3265 |
| 580 | 11.3544 | 1.1479 | 1.7241 | -14.2223 |
| 582 | 11.3396 | 1.2610 | 1.7182 | -14.1249 |
| 584 | 11.3239 | 1.3551 | 1.7123 | -14.0495 |
| 586 | 11.3063 | 1.5062 | 1.7065 | -13.9404 |
| 588 | 11.2875 | 1.6757 | 1.7007 | -13.8303 |
| 590 | 11.2668 | 1.7866 | 1.6949 | -13.7628 |
| $\Delta_{vap}H(575\text{ K}) = 135.1 \pm 1.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9972$ | |
| $\langle \Delta_{vap}H(575\text{ K}) \rangle = 134.1 \pm 2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | |

La figura 20 muestra las líneas para la determinación de la entalpía de vaporización del 44BisCD y el TFB, de los 4 experimentos realizados, para el 44BisCD se observó una pequeña desviación dado que la incertidumbre de la pendiente de la primera serie de datos (serie 1) fue de $0.6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ con un coeficiente de correlación de $r^2 = 0.9998$, aumentando la incertidumbre hasta 2.3 con un coeficiente de correlación de $r^2 = 0.9971$, sin embargo los valores de entalpía se mantuvieron constantes. También se observan las 4 series de los experimentos realizados para el TFB, el mejor coeficiente de correlación fue de $r^2 = 0.9984$ con una incertidumbre de $1.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para la serie 2. La incertidumbre del promedio pesado a la temperatura media experimental para este compuesto fue de $2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

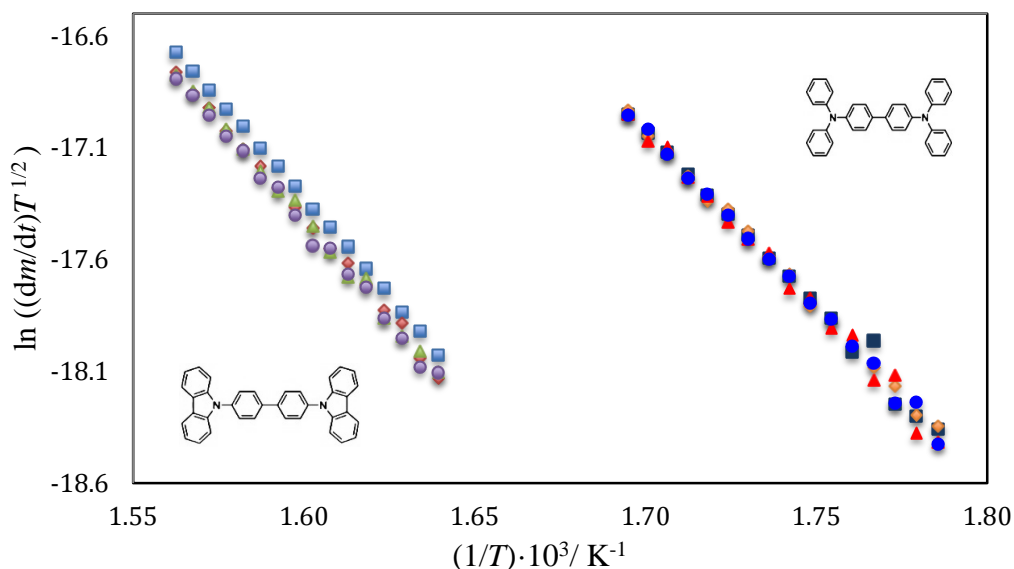


Figura 28. Dependencia lineal de la ecuación $\ln((dm/dt) \cdot T^{1/2}) = C' - \Delta_{\text{vap}}H/RT$ para las 4 series de experimentos de los compuestos 44BisCD (lado izquierdo) y TFB (lado derecho).

Las tablas 22 y 23 muestran los resultados de los 4 experimentos que se realizaron para el segundo par de compuestos el 13BisCB y el 14BisDAB. En ellas se observa el intervalo de temperatura analizado, el inverso de la temperatura, la masa y velocidad de pérdida de ésta, y el logaritmo de la velocidad de pérdida de masa con la cual se realizó la regresión lineal para la obtención de la entalpía de vaporización.

Tabla 22. Masa, velocidad de pérdida de masa e intervalo de temperatura de 550 a 580 K para el cálculo de la entalpía de vaporización del 13BisCB.

| $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$ | $\frac{(1/T) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$ | $\frac{\ln((dm/dt) \cdot T)}{\text{K}^{-1}}$ |
|----------------------|-----------------------|--|--|--|
| Serie 1 | | | | |
| 550 | 16.6151 | 0.6021 | 1.8182 | -14.9207 |
| 552 | 16.6075 | 0.6642 | 1.8116 | -14.8189 |
| 554 | 16.5992 | 0.7063 | 1.8051 | -14.7539 |
| 556 | 16.5903 | 0.7994 | 1.7986 | -14.6264 |
| 558 | 16.5803 | 0.8556 | 1.7921 | -14.5549 |
| 560 | 16.5695 | 0.9424 | 1.7857 | -14.4546 |
| 562 | 16.5575 | 1.0391 | 1.7794 | -14.3534 |

| | | | | |
|---|---------|--------|----------------|----------|
| 564 | 16.5446 | 1.1394 | 1.7730 | -14.2577 |
| 566 | 16.5302 | 1.2452 | 1.7668 | -14.1654 |
| 568 | 16.5146 | 1.3535 | 1.7606 | -14.0784 |
| 570 | 16.4976 | 1.4724 | 1.7544 | -13.9907 |
| 572 | 16.4790 | 1.6438 | 1.7483 | -13.8771 |
| 574 | 16.4586 | 1.7601 | 1.7422 | -13.8052 |
| 576 | 16.4365 | 1.9256 | 1.7361 | -13.7119 |
| 578 | 16.4124 | 2.0889 | 1.7301 | -13.6270 |
| 580 | 16.3861 | 2.2805 | 1.7241 | -13.5358 |
| $\Delta_{vap}H(565 K) = 123.1 \pm 0.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9996$ | |
| Serie 2 | | | | |
| 550 | 14.0298 | 0.6240 | 1.8182 | -14.8850 |
| 552 | 14.0219 | 0.6792 | 1.8116 | -14.7965 |
| 554 | 14.0131 | 0.7549 | 1.8051 | -14.6873 |
| 556 | 14.0037 | 0.8302 | 1.7986 | -14.5886 |
| 558 | 13.9936 | 0.8971 | 1.7921 | -14.5075 |
| 560 | 13.9822 | 0.9931 | 1.7857 | -14.4023 |
| 562 | 13.9699 | 1.0779 | 1.7794 | -14.3168 |
| 564 | 13.9565 | 1.1484 | 1.7730 | -14.2499 |
| 566 | 13.9420 | 1.2649 | 1.7668 | -14.1497 |
| 568 | 13.9262 | 1.3825 | 1.7606 | -14.0573 |
| 570 | 13.9086 | 1.5040 | 1.7544 | -13.9695 |
| 572 | 13.8898 | 1.6416 | 1.7483 | -13.8785 |
| 574 | 13.8692 | 1.7639 | 1.7422 | -13.8031 |
| 576 | 13.8468 | 1.9635 | 1.7361 | -13.6924 |
| 578 | 13.8223 | 2.1258 | 1.7301 | -13.6095 |
| 580 | 13.7957 | 2.3052 | 1.7241 | -13.5251 |
| $\Delta_{vap}H(565 K) = 119.5 \pm 0.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9996$ | |
| Serie 3 | | | | |
| 550 | 13.8033 | 0.6023 | 1.8182 | -14.9203 |
| 552 | 13.7956 | 0.6795 | 1.8116 | -14.7962 |
| 554 | 13.7868 | 0.7376 | 1.8051 | -14.7105 |
| 556 | 13.7774 | 0.8067 | 1.7986 | -14.6173 |
| 558 | 13.7672 | 0.8798 | 1.7921 | -14.5270 |
| 560 | 13.7566 | 0.9366 | 1.7857 | -14.4608 |
| 562 | 13.7442 | 1.0148 | 1.7794 | -14.3771 |
| 564 | 13.7309 | 1.1403 | 1.7730 | -14.2569 |
| 566 | 13.7168 | 1.2475 | 1.7668 | -14.1636 |
| 568 | 13.7012 | 1.3674 | 1.7606 | -14.0682 |
| 570 | 13.6841 | 1.4938 | 1.7544 | -13.9763 |

| | | | | |
|---|---------|--------|----------------|----------|
| 572 | 13.6656 | 1.6068 | 1.7483 | -13.8999 |
| 574 | 13.6455 | 1.7472 | 1.7422 | -13.8126 |
| 576 | 13.6236 | 1.9099 | 1.7361 | -13.7201 |
| 578 | 13.5995 | 2.0991 | 1.7301 | -13.6222 |
| 580 | 13.5733 | 2.2613 | 1.7241 | -13.5443 |
| $\Delta_{vap}H(565 K) = 120.7 \pm 0.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9992$ | |
| Serie 4 | | | | |
| 550 | 18.860 | 0.653 | 1.818 | -14.839 |
| 552 | 18.851 | 0.762 | 1.812 | -14.682 |
| 554 | 18.843 | 0.774 | 1.805 | -14.662 |
| 556 | 18.832 | 0.863 | 1.799 | -14.550 |
| 558 | 18.822 | 0.926 | 1.792 | -14.476 |
| 560 | 18.810 | 0.995 | 1.786 | -14.400 |
| 562 | 18.797 | 1.116 | 1.779 | -14.282 |
| 564 | 18.783 | 1.219 | 1.773 | -14.190 |
| 566 | 18.767 | 1.357 | 1.767 | -14.079 |
| 568 | 18.751 | 1.459 | 1.761 | -14.004 |
| 570 | 18.732 | 1.601 | 1.754 | -13.907 |
| 572 | 18.712 | 1.743 | 1.748 | -13.818 |
| 574 | 18.690 | 1.885 | 1.742 | -13.737 |
| 576 | 18.667 | 2.102 | 1.736 | -13.624 |
| 578 | 18.641 | 2.287 | 1.730 | -13.536 |
| 580 | 18.613 | 2.437 | 1.724 | -13.469 |
| $\Delta_{vap}H(565 K) = 121.2 \pm 1.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9977$ | |
| $\langle \Delta_{vap}H(565 K) \rangle = 121.2 \pm 0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | |

Tabla 23. Masa, velocidad de pérdida de masa e intervalo de temperatura de 500 a 530 K para el cálculo de la entalpía de vaporización del 14BisDAB.

| $\frac{T}{\text{K}}$ | $\frac{m}{\text{mg}}$ | $\frac{(dm/dt) \cdot 10^9}{\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}}$ | $\frac{(1/T) \cdot 10^3}{\text{K}^{-1}}$ | $\frac{\ln((dm/dt) \cdot T)}{\text{K}^{-1}}$ |
|----------------------|-----------------------|--|--|--|
| Serie 1 | | | | |
| 500 | 10.6641 | 0.4411 | 2.0000 | -15.3271 |
| 502 | 10.6586 | 0.4781 | 1.9920 | -15.2426 |
| 504 | 10.6526 | 0.5298 | 1.9841 | -15.1360 |
| 506 | 10.6457 | 0.6088 | 1.9763 | -14.9931 |
| 508 | 10.6381 | 0.6631 | 1.9685 | -14.9036 |
| 510 | 10.6296 | 0.7364 | 1.9608 | -14.7948 |
| 512 | 10.6203 | 0.8130 | 1.9531 | -14.6920 |
| 514 | 10.6099 | 0.8980 | 1.9455 | -14.5886 |

| | | | | |
|---|---------|--------|----------------|----------|
| 516 | 10.5986 | 0.9941 | 1.9380 | -14.4831 |
| 518 | 10.5860 | 1.0958 | 1.9305 | -14.3818 |
| 520 | 10.5724 | 1.1944 | 1.9231 | -14.2918 |
| 522 | 10.5575 | 1.2901 | 1.9157 | -14.2109 |
| 524 | 10.5413 | 1.4225 | 1.9084 | -14.1094 |
| 526 | 10.5233 | 1.5568 | 1.9011 | -14.0153 |
| 528 | 10.5040 | 1.6840 | 1.8939 | -13.9330 |
| 530 | 10.4828 | 1.8358 | 1.8868 | -13.8429 |
| $\Delta_{vap}H(515 K) = 110.2 \pm 0.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9990$ | |
| Serie 2 | | | | |
| 500 | 11.4736 | 0.3797 | 2.0000 | -15.4770 |
| 502 | 11.4687 | 0.4373 | 1.9920 | -15.3319 |
| 504 | 11.4630 | 0.5021 | 1.9841 | -15.1896 |
| 506 | 11.4566 | 0.5307 | 1.9763 | -15.1303 |
| 508 | 11.4500 | 0.5976 | 1.9685 | -15.0075 |
| 510 | 11.4422 | 0.6889 | 1.9608 | -14.8616 |
| 512 | 11.4336 | 0.7378 | 1.9531 | -14.7890 |
| 514 | 11.4244 | 0.8082 | 1.9455 | -14.6939 |
| 516 | 11.4141 | 0.9152 | 1.9380 | -14.5658 |
| 518 | 11.4026 | 0.9942 | 1.9305 | -14.4791 |
| 520 | 11.3900 | 1.1090 | 1.9231 | -14.3659 |
| 522 | 11.3761 | 1.2198 | 1.9157 | -14.2669 |
| 524 | 11.3607 | 1.3447 | 1.9084 | -14.1656 |
| 526 | 11.3439 | 1.4544 | 1.9011 | -14.0834 |
| 528 | 11.3255 | 1.6421 | 1.8939 | -13.9582 |
| 530 | 11.3049 | 1.7627 | 1.8868 | -13.8835 |
| $\Delta_{vap}H(515 K) = 115.6 \pm 1.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9987$ | |
| Serie 3 | | | | |
| 500 | 10.2745 | 0.3960 | 2.0000 | -15.4350 |
| 502 | 10.2692 | 0.4446 | 1.9920 | -15.3153 |
| 504 | 10.2635 | 0.4803 | 1.9841 | -15.2340 |
| 506 | 10.2574 | 0.5540 | 1.9763 | -15.0874 |
| 508 | 10.2501 | 0.6015 | 1.9685 | -15.0011 |
| 510 | 10.2424 | 0.6810 | 1.9608 | -14.8730 |
| 512 | 10.2337 | 0.7690 | 1.9531 | -14.7477 |
| 514 | 10.2240 | 0.8341 | 1.9455 | -14.6625 |
| 516 | 10.2137 | 0.8909 | 1.9380 | -14.5927 |
| 518 | 10.2016 | 1.0325 | 1.9305 | -14.4413 |
| 520 | 10.1898 | 1.1018 | 1.9231 | -14.3725 |
| 522 | 10.1749 | 1.2167 | 1.9157 | -14.2694 |

| | | | | |
|---|---------|--------|----------------|----------|
| 524 | 10.1606 | 1.3378 | 1.9084 | -14.1707 |
| 526 | 10.1433 | 1.4552 | 1.9011 | -14.0828 |
| 528 | 10.1248 | 1.5953 | 1.8939 | -13.9871 |
| 530 | 10.1045 | 1.7493 | 1.8868 | -13.8912 |
| $\Delta_{vap}H(515 K) = 113.4 \pm 1.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9987$ | |
| Serie 4 | | | | |
| 500 | 12.2890 | 0.3980 | 2.0000 | -15.4299 |
| 502 | 12.2836 | 0.4650 | 1.9920 | -15.2703 |
| 504 | 12.2778 | 0.5076 | 1.9841 | -15.1788 |
| 506 | 12.2713 | 0.5760 | 1.9763 | -15.0485 |
| 508 | 12.2640 | 0.6351 | 1.9685 | -14.9467 |
| 510 | 12.2562 | 0.6967 | 1.9608 | -14.8503 |
| 512 | 12.2474 | 0.7845 | 1.9531 | -14.7276 |
| 514 | 12.2376 | 0.8439 | 1.9455 | -14.6508 |
| 516 | 12.2267 | 0.9325 | 1.9380 | -14.5470 |
| 518 | 12.2150 | 1.0252 | 1.9305 | -14.4484 |
| 520 | 12.2019 | 1.1445 | 1.9231 | -14.3345 |
| 522 | 12.1875 | 1.2497 | 1.9157 | -14.2427 |
| 524 | 12.1718 | 1.3817 | 1.9084 | -14.1385 |
| 526 | 12.1545 | 1.5034 | 1.9011 | -14.0502 |
| 528 | 12.1353 | 1.6713 | 1.8939 | -13.9406 |
| 530 | 12.1143 | 1.8287 | 1.8868 | -13.8468 |
| $\Delta_{vap}H(515 K) = 113.6 \pm 0.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | $r^2 = 0.9991$ | |
| $\langle \Delta_{vap}H(515 K) \rangle = 112.9 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | |

Las 4 series de los experimentos realizados para el 13BisCB y el 14BisDAB se muestran en la figura 21, las series 1, 2 y 3 tuvieron muy buenos coeficientes de correlación, el más bajo fue el de la serie 4 cuyo valor fue de $r^2 = 0.9978$. La incertidumbre del promedio pesado a la temperatura media experimental para este compuesto fue de $0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La incertidumbre del promedio pesado a la temperatura media experimental fue de $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

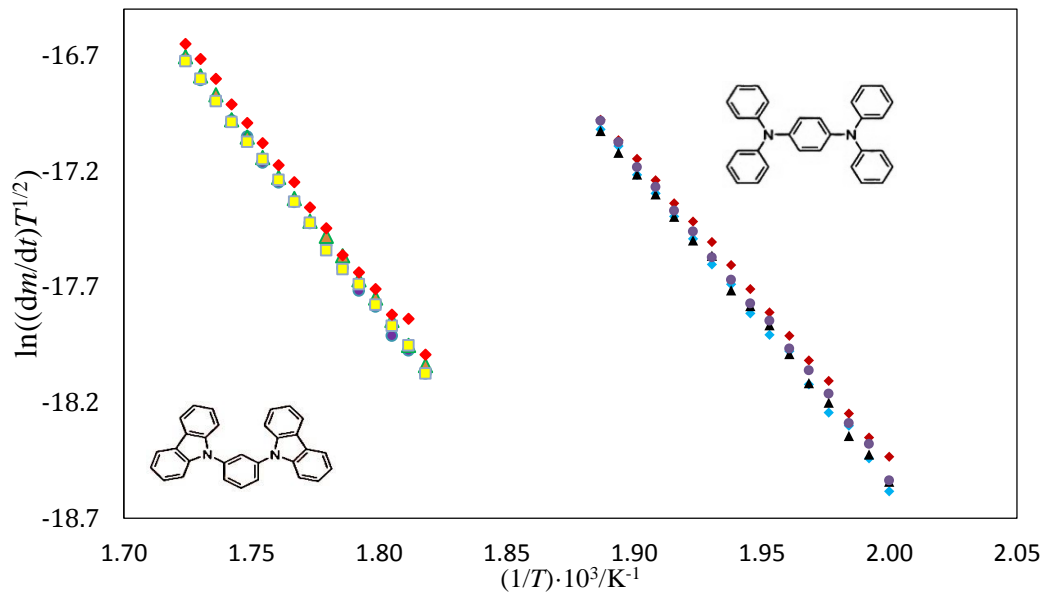


Figura 29. Dependencia lineal de la ecuación $\ln((dm/dt) \cdot T^{1/2}) = C' - \Delta_{\text{vap}}H/RT$ para las 4 series de experimentos de los compuestos 13BisCB (lado izquierdo) y 14BisDAB (lado derecho).

Después de haber obtenido los valores experimentales de las entalpías de vaporización para cada compuesto de estudio se aplicó la correlación sugerida por Chickos et al. para calcularla a 298.15 K.

Para esto se emplearon las ecuaciones 52, 53 y 53:

$$\Delta_{\text{vap}}H_m(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{vap}}H_m(T_{\text{vap}}) - [-0.0642 \cdot (T_{\text{vap}} - T_{\text{fus}})] \quad (52)$$

$$\Delta_{\text{sub}}H(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{fus}}H_m(T_{\text{fus}}) + \Delta_{\text{vap}}H_m(T_{\text{fus}}) \quad (53)$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{sub}}H_m(T_{\text{fus}}) - [-0.032 \cdot (T_{\text{fus}} - 298.15 \text{ K})] \quad (54)$$

Tabla 24. Valores de las entalpías de vaporización a la temperatura media experimental, entalpías de vaporización a la temperatura de fusión, entalpías de sublimación a la temperatura de fusión y entalpías de sublimación a 298.15 K.

| Compuesto | $\frac{\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{med}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{vap}}H(T_{\text{fus}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{sub}}H(T_{\text{fus}})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{vap}}H(298.15\text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{sub}}H(298.15\text{K})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ |
|-----------|--|--|--|--|--|
| 44BisCD | 148.5 ± 1 | 146.7 ± 2.1 | 194.8 ± 2.1 | 169.5 ± 1 | 202.9 ± 2.1 |
| TFB | 134.1 ± 2 | 138.5 ± 3.9 | 185.9 ± 3.9 | 151.9 ± 2 | 192.6 ± 3.9 |
| 14BisDAB | 112.9 ± 1 | 115.5 ± 1.9 | 161.4 ± 1.9 | 126.8 ± 1 | 167.1 ± 1.9 |
| 13BisCB | 121.2 ± 0.8 | 128.5 ± 1.6 | 160.0 ± 1.6 | 138.3 ± 0.8 | 164.8 ± 1.6 |

De acuerdo con los valores que se reportan en la tabla 24, el 44BisCD es el que presenta una mayor entalpía de sublimación, esto quiere decir que las interacciones intermoleculares presentes dentro de su estructura son más fuertes, la diferencia entre su análogo el TFB es de 10.3 kJ·mol⁻¹ a pesar de que este presenta en su estructura 4 hidrógenos más. Sin embargo esta tendencia no ocurre con el siguiente par pues en este caso el que presenta una mayor interacción es el 14BisDAB siendo su entalpía de sublimación mayor que el 13BisCB. El 14BisDAB presenta en su estructura 4 hidrógenos más que el 13BisCB a pesar de esto la diferencia energética es apenas de 2.3 kJ·mol⁻¹. La tendencia que se muestra en la entalpía de sublimación, es la misma que presentó la entalpía de fusión y la capacidad calorífica.

8.5 Entalpías de formación en fase gas

Combinando los valores de las entalpías de formación molares estándar en fase sólida, presentados en la tabla 19 y los valores de entalpías molares estándar de sublimación correspondientes, presentados en la tabla 24, se obtiene las entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa a $T = 298.15\text{ K}$ para los compuestos de estudio contemplados en este trabajo. En la tabla 25 se presentan los valores de las entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa de los compuestos.

Tabla 25. Entalpías de sublimación, entalpías de formación molar estándar en fase cristalina y gaseosa de los compuestos estudiados a 298.15 K.

| Compuesto | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_{\text{sub}} H}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f H_m^0(\text{g})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ |
|-----------|---|---|--|
| 44BisCD | 518.1 ± 13.4 | 202.9 ± 2.1 | 718.4 ± 16.2 |
| TFB | 354.4 ± 12.9 | 192.6 ± 3.9 | 544.6 ± 13.4 |
| 14BisDAB | 376.5 ± 7.0 | 167.1 ± 1.9 | 541.4 ± 7.2 |
| 13BisCB | 349.6 ± 6.9 | 164.8 ± 1.6 | 512.1 ± 7.0 |

Con base a los valores de las entalpías de formación molar estándar en fase gaseosa mostrados en la tabla 25 se puede observar que el TFB a diferencia del 44BisCD presenta una menor entalpía de formación, lo que indica que el TFB es más estable que el 44BisCD. En consecuencia, la formación del TFB a partir de la hidrogenación de los enlaces C-C de los anillos de cinco miembros del 44BisCD es termodinámicamente favorable.

En el caso del 14BisDAB y el 13BisCB la menor entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa fue para el 13BisCB, tomando a la $\Delta_f H_m^0$ como criterio de estabilidad relativa se observa que el 13BisCB es más estable que el 14BisDAB. Esto se atribuye a que el 14BisDAB tiene dos fenilos enlazados a cada uno de los átomos de nitrógeno que se encuentran en la posición 1,4 del benceno de la molécula central, esto causa la activación de las posiciones orto y para de los fenilos por el efecto de resonancia que induce el par electrónico libre de cada átomo de nitrógeno. Mientras que para el 13BisCB la existencia del anillo de cinco miembros entre los fenilos formando los dos carbazoles en la posición 1,3 del benceno, provoca un menor número de posiciones activadas por resonancia.

9. Conclusiones

- Se determinó de manera experimental la pureza para cada compuesto. El 13BisCB, el TFB y el 14BisDAB fueron purificados por recristalización obteniendo purezas mayores al 99.5%. La pureza del 99.99% reportada por el proveedor para el 44BisCD fue corroborada por DSC.
- Se obtuvo la capacidad calorífica (C_p), temperatura de fusión (T_{fus}) y entalpía de fusión ($\Delta_{fus}H$) de dos carbazoles y dos fenilaminas, empleando calorimetría diferencial de barrido. Las incertidumbres obtenidas fueron bajas.
- Empleando calorimetría de combustión de bomba estática se determinó la energía de combustión de los 4 compuestos. A partir de los valores obtenidos, se derivó la entalpía de combustión molar estándar ($\Delta_c H^\circ$) y la entalpía de formación molar estándar ($\Delta_f H^\circ$) en fase sólida de cada uno de los compuestos a 298.15 K.
- A través de análisis termogravimétrico se determinó la entalpía de vaporización a la temperatura media experimental, y se calculó la entalpía de sublimación de los 4 compuestos a 298.15 K.
- A través de la entalpía de formación molar estándar y la entalpía de sublimación se determinó la entalpía de formación molar estándar en fase gaseosa a 298.15 K.
- Con base a los valores obtenidos en las entalpías de formación molar estándar en fase cristalina y gaseosa se considera que el TFB y el 13BisCB son los compuestos más estables de los compuestos estudiados, siendo estos los recomendados para su implementación en celdas solares.

10. Referencias

1. Ximello Hernández Arturo. 2015. Termoquímica de Nitrobenzaldehydos, Nitrobenzamidias y Metilbenzamidias. Tesis de doctorado. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
2. Donald. A. McQuarrie, John. D. Simon. (1998) Physical chemistry: a molecular approach. University Science Books.
3. Benson Sidney W and Buss Jerry H. 1958. Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties. Journal of Chemical Physics, 29:546-572.
4. Höhne GWH. Hemminger WF. Flammerheim HJ. 2003. Differential Scanning Calorimetry. 2a ed. Springer.
5. Kohiro Hara and Nagatoshi Koumura. 2013. Organic Dyes for Efficient and Stable Dye-Sensitized Cells. Material Matters. Alternative Energy Photovoltaics, Ionics Liquids and MOFs, 4:92-97.
6. José CS Costa and Luis MNBF Santos. 2013. Hole Transport Materials Based Thin Films: Topographic Structures and Phase Transition Thermodynamics of Triphenylamine Derivatives. Journal of Physical Chemistry, 117:10919-10928.
7. Holger Spanggaard, Frederick C. Krebs. 2004. A Brief History of the Development of Organic and Polymeric Photovoltaics. Solar Energy Materials y Solar Cells, 83:125-146.
8. Stefan Kappaun. Christian Slugove and Emil J. List. 2008. Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices: Working Principle and Iridium Based Emitter Materials. International Journal of Molecular Sciences, 9:1527-1547.
9. Tang DW and VanSlyke SA. 1987. Organic Electroluminescent Diodes. Apply. Phys. Lett, 51:913-915.
10. Quynh Pham Bao Nguyen. Sueng Ji Back. Mi Ji Kim. Na Young Shin. Gyeong Woo Kim. Dong Cheol Choe. Jang Hyuk Know. Kyu Yun Chai. 2014. Novel Hole Transporting Materials Based on 4-(9H-Carbazol-9-yl) triphenylamine Derivatives for OLEDs. Molecules Journal, 19:14247-14256.

11. Souharce Benjamin. 2008. Triphenylamine and Carbaole-Based Hole Transporting Material. And their Applications in Organic Field-Effect Transistors. Dissertation for Doktor der Naturwissenschaft.
12. Shizuo Tokito. Hiromitsu Tanaka. Koji Noda. Akane Okada. Yasunori Taga. 1997. Thermal Stability in Oligomeric Triphenylamine/tris(8-quinolonolato) Aluminum Electroluminescent Devices. American Institute of Physics
13. Desmond Cox John and Pilcher G. 1970. Thermochemistry of organic and organometallic compounds, Academic Press, 643 pp.
14. Rossini F. D. (1956), Experimental Thermochemistry, measurement of heats of reaction.
15. Prosen Edward (1956) Experimental Thermochemistry, measurement of heats of reaction. Chapter 6.
16. Ximello Hernández Arturo. 2008. Determinación de la Energía de Formación de 3-acidocarboxilcromona, 6-metil-2-acidocarboxilcromona y 6-metil-4-cromanona por micro combustión. Tesis de licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
17. C. Harris Daniel 2007. Análisis Químico Cuantitativo. 3a ed. Reverté.
18. Sunner S. Månsson M. 1979. Experimental chemical thermodynamics. Volume I. Combustion calorimetry. Pergamon.
19. Washburn Edwar W. Standard State for Bomb Calorimetry. Bureau of Standars of Research, 10: 525-558.
20. Amador Ramírez María Patricia. 2004. Estudio Termoquímico de aldono-1,4-lactonas. Tesis de Doctorado. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
21. Gilbert W. Castellan 1998. Fisicoquímica. 2a ed. Pearson Addison Wesley
22. Keith J. Laidler, John H. Meiser 1998. Fisicoquímica. 2a ed. Editorial Continental.
23. Isidoro Braga Carlos, Cerqueira Rezende Mirabel, Leali Costa Michelle. 2011. Methodology for DSC Calibration in High Rates. J. Aerosp. Technol. Manag, 3:179-192.
24. Ledo Vidal Juan Manuel. 2014. Análisis Termoquímico de Derivados de 1,3-Azoles. Tesis de Maestría. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.

25. Danley Robert L. 2002. New Heat flux DSC Measurement Technique. *Thermochimica Acta*, 395:201-208.
26. Pooria Gill. Tahereh Tohidi Moghadam and Bijan Ranijbar. 2010. Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. *Journal of Biomolecular Techniques*, 21:167-193.
27. McNaughton JL, Mortimer CT. 1975. *Calorimetría Diferencial de Barrido*, Perkin Elmer Corporation Norwalk, Connecticut, Serie 2,10.
28. Sabbah R(France, Chairman). An Xu-wu (China). Chickos JS (USA). Planas Leitão (Portugal). Roux MV (Spain). Torres LA(México). 1999. References Materials for Calorimetry and Differential Thermal Analysis. *Thermochimica Acta*, 331:93-204.
29. Price DM. 1995. Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters. *Journal of Thermal Analysis*. 45:1285-1296.
30. Brow ME. 2001. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques an Applications*. 2^a ed. Kluwer Academic Publishers.
31. De Paula Atkins, De Paula Julio. 2006. *Química Física*. 8a ed. Editorial Médica Panamericana.
32. Brow ME. 1979. Determination of Purity by Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Journal of Chemical Education*, 56:310-313.
33. O'Neill MJ. 1966. Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry. *The Perkin-Elmer Corp*, 38:1331-1336.
34. Saxena MK. Deb SB. Ramakumar KL. Venugopal V. 2002. Optimization of Different Experimental Parameters for the Determination of Heat Capacity of Thoria Using Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Indian Journal of Chemical Technology*, 9:324-329.
35. Chickos JS. Acree Jr WE. 2002. Enthalpies of Sublimation of Organometallic Compounds. 1910-2001. *Journal of physical and Chemical Reference Data*. 31:537-697.
36. Gharagheizi F. Llani-Kashkouli P. Acree Jr WE. Mohammadi AH. Ramjugernath D. 2013. A Group Contribution Model for Determining the Sublimation Enthalpy of Organic Compounds at the Standard Reference Temperature of 298 K. *Fluid Phase Equilibria*, 354:265-285.

37. Chickos JS. 2003. Enthalpies of Sublimation After a Century of Measurement: A View as Seen Through the Eyes of a Collector. *Netsu Sokutei*, 30:116-124.
38. Picciochi R. Diogo HP. Minas da Piedade ME. 2010. Thermodynamic Characterization of Three Polymorphic Forms of Piracetam. *Journal of Pharmaceutical Science*, 100:594-603.
39. Melchor MH. Myriam C. Luis AT. Aarón R. 2015. Enthalpies of Sublimation of Fullerenes by Thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 622:72-81.
40. Ramos MF. 2014. Entalpías de formación molar estándar de los ácidos benzofuran-, indol- y benzotiofen-2-carboxílicos y del 2-acetilbenzofurano. Tesis de Maestría. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, México.
41. Verevkin SP. Ralys RV. Zaitsau DH. Emel'yanenko VN. Shick C. 2012. Express Thermo-gravimetric Methods for the Vaporization Enthalpies Appraisal for Very Low Volatile Molecular and Ionic Compounds. *Thermochimica Acta*, 538:55-62.
42. Duncan MP. Michael H. 1998. Calorimetry of Two Disperse Dyes Using Thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 315:19-24.
43. Chickos JS. Hosseini S. Hesse DG. Liebman JF. 1992. Heat Capacity Corrections to a Standard State: A Comparison of New and Some Literature Methods for Organic Liquids and Solids. *Structural Chemistry*, 4:271-278.
44. Chickos JS. 1998. A Protocol for Correcting Experimental Fusion Enthalpies to 298.15 K and its Application in Indirect Measurements of Sublimation Enthalpy at 298.15 K. *Thermochimica Acta*, 313:19-26.
45. Barbosa-García O. Maldonado JS. Ramos Ortiz G. Rodríguez M. Pérez-Gutiérrez E. Meneses-Nava MA. Pichardo JL. Ornelas N. López de Alba PL. 2012. Celdas Solares Orgánicas como Fuente de Energía Sustentable. *Acta Universitaria*, 22:36-48.
46. Rafael Formentín Vallés. 2013. Estudio de las Características Electrónicas de Dispositivos Fotovoltaicos Moleculares: Células Grätzel. Trabajo Final de Grado.
47. Strohriegel P. Wagner D. Schrögel P. Sebastian T. Hoffmann ST. Köhler A. Ute Heinemeyer U. Münster I. Novel Host For Blue Phosphorescent OLEDs. 2013. *Organic Light Emitting Materials and Device XVII*, 8829:1-5.

48. Zhang Q. Chen J. Cheng Y. Wang L. Ma D. Jing X and Wang F. 2004. Novel hole-transporting material son 1,4-bis(carbazolyl)benzene for Organic Light-Emitting Devices. *Journal of Materials Chemistry*, 14:895-900.
49. Karásek P. Hohnova B. Planeta J. Stávíková L. Roth M. Solubilities of Selected Organic Electronic Materials in Pressurized Hot Water and Estimations of Aqueous Solubilities at 298.15 K.
50. Mentado J. Mendoza E. 2013. Calibration And Testing of an Isoperibolic Micro-Combustion Calorimeter Developed to Measure the Enthalpy of Combustion of Organic Compounds Containing C, H, O and N. *J. Chem. Thermodynamics*, 59:209-213.
51. Cox JD. Wagman DD. Medvedev VA. CODATA: Key values for thermodynamics. New York: Hemisphere; 1989.
52. Olofsson G. In: Sunner S. Mansson M. (Eds.). *Combustion Calorimetry*, Pergamon Press, Oxford, 1979.