

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



CALORES DE FUSION Y DETERMINACION DE PUREZAS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

TRABAJO DE GRADUACION PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE
LICENCIADO EN QUIMICA

PRESENTADO POR: JOSE RAFAEL MARTINEZ GUEVARA

ASESORADO POR: DOCTOR RAUL MAURICIO HERNANDEZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, EL SALVADOR, C.A.



T
536.6
M385e



UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR

INGENIERO FELIX ANTONIO ULLOA

SECRETARIO

LICENCIADO RICARDO CALDERON

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

DECANO A. I.

INGENIERO FELIX ANTONIO ULLOA

SECRETARIA

DOCTORA LUZ MARTINEZ DE MIRALDA

AGRADECIMIENTO

A:

- Dr. Raúl Mauricio Hernández, por su asesoría en el trabajo realizado.
- Miembros del Jurado Examinador formado por:
 - Dra. Milta Adela Retana de Rodriguez
 - Dra. Aminta Aceituno de Kafie
 - Ing. Gustavo Nery Iraheta
- Personas e Instituciones que en una u otra forma colaboraron en el desarrollo de este trabajo.

I N D I C E

Prólogo	i
Introducción	ii
Capítulo I.	
Consideraciones teóricas	1
A. Historia	1
B. Fundamento químico-físico de la técnica	3
1. Descenso de la presión de vapor	4
2. Relación cuantitativa entre la presión de vapor y el descenso del punto de congelación	7
3. Relación cuantitativa entre la concentración y la disminución del punto de congelación	11
C. Técnica de la Calorimetría Diferencial de Barrido	13
D. Ecuación simple para la corrección de datos en la determinación de purezas por Calorimetría Diferencial de Barrido	19
Capítulo II.	
Instrumentación	24
A. Descripción instrumental	24
B. Descripción operacional	29
C. Operación y preparación de muestras	32
Capítulo III.	
Calibración del aparato	35
A. Calibración de línea base	35
B. Calibración de temperatura	36

Capitulo IV.

Parte experimental	42
A. Descripción (reactivos y material utilizados)..	42
B. Datos experimentales obtenidos y cálculos	46
1. Condiciones fijadas para el análisis	46
2. Cálculo de la entalpía de transición y de fusión	46
3. Areas parciales y su respectiva temperatu- ra, áreas totales	47
4. Cálculo del inverso de la fracción fundi- da	48
5. Puntos tomados en la corrección de datos para la linealidad	48
6. Datos corregidos	49
7. Cálculo de pureza	49

Capitulo V.

Comentarios y conclusiones	51
Bibliografía	55

INDICE DE ILUSTRACIONES

<u>FIGURA N^o</u>	<u>PAG.</u>
1. Calorímetro de Lavoisier	2
2. Descenso del punto de congelación como una función de la presión de vapor	8
3. Gráfica de temperatura en función del inverso de la fracción fundida	14
4. Gráfica corregida y sin corregir de tempe- ratura en función del inverso de la frac- ción fundida	17
5. Gráfica de un Termograma	18
6. Calorímetro Diferencial de Barrido modelo 2	24
7. Cubierta del Analizador levantada	25
8. Cubierta protectora removida	26
9. Controles del Pánel Frontal	27
10. Controles del Pánel Oculto	28
11. Diagrama de bloques del C.D.B. modelo 2	31
12. Construcción típica de una línea base óp- tima sobre un rango de temperatura de 323 a 773 ^o K	37
13. Línea base para un rango de temperatura de 323 a 999.9 ^o K	37
14. Línea base óptima para un rango de tempe- ratura de 340 a 999.9 ^o K	39
15. Determinación de la temperatura de transición...	41

P R O L O G O

El propósito del presente trabajo de graduación, está orientado hacia la utilización de una técnica químico-física para la determinación de entalpías de fusión y pureza de compuestos químicos; dicha técnica conocida como Calorimetría Diferencial de Barrido constituye en la actualidad, una disciplina aplicable no sólo en los dos aspectos mencionados, sino en una gran cantidad de trabajos tanto a nivel científico como, industrial.

Para la realización del trabajo se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido modelo 2. El método consiste en calentar, hasta fundir, una muestra previamente pesada en presencia de un material de referencia. En el punto de fusión el graficador del aparato proporciona un gráfico (termograma) de la energía diferencial entre la muestra y la referencia, en función de la temperatura; y del cual se determina la entalpía de fusión como dato primario para el cálculo de la pureza.

Se consideró la determinación de purezas por Calorimetría Diferencial de Barrido como punto de trabajo, debido a que en la actualidad no se ha realizado ninguna aplicación de esta técnica en nuestro medio; razón por la cual se espera que este sirva para iniciar otros trabajos no sólo a nivel de laboratorio sino de mayor trascendencia.

Se agradecen las indicaciones y orientaciones dadas por el Lic. Oscar Sandoval Polanco así como también a la asesoría tan valiosa y desinteresada del Dr. Raúl Mauricio Hernández.

I N T R O D U C C I O N

Como se mencionó ántes, el presente trabajo pretende sentar un precedente sobre la Calorimetría Diferencial de Barrido, ya que el hecho de contar con un aparato tan sofisticado y de múltiples aplicaciones; y el de no existir ningun trabajo en nuestro país, motivó la aplicación de esta técnica. En el se determina la pureza y la entalpía de fusión de cinco compuestos orgánicos, siendo ellos el ácido benzóico, ácido o-clorobenzóico, ácido m-clorobenzóico, ácido oxálico y ácido succínico; los cuales fueron tomados de la bodega de reactivos de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.

Uno de los problemas más serios encontrados en el desarrollo del trabajo, ha sido la carencia de suficiente bibliografía; lo cual provocó hasta cierto punto un retraso en el desarrollo del mismo, retraso que fue superado gracias a la colaboración de los señores representantes de Perkin-Elmer Corp. en El Salvador.

En este informe se trata de dar una idea clara y amplia de la técnica en lo que respecta al cálculo de purezas y entalpías de fusión, a tal grado que se reserva un capítulo especial a la instrumentación y otro a la calibración del aparato. En estos capítulos se hace uso de ciertas abreviaciones encerradas entre paréntesis, que corresponden a la primera letra en inglés del control que se está manipulando, ya que es en este idioma que dichos controles vienen señalados. En base a esto se hace necesario incluir el siguiente glosario:

GLOSARIO

<u>TERMINO EN INGLES</u>	<u>ABREVIACION PRESENTADA</u>	<u>TERMINO EN ESPAÑOL</u>
- Differential Scanning Calorimeter	(DSC)	Calorímetro Diferencial de Barrido.
- Lower Limit	(L.L)	Límite inferior
- Upper Limit	(U.L)	Límite superior
- Cooling Rate	(C.R.)	velocidad de enfriamiento.
- Heating Rate	(H.R.)	Velocidad de calentamiento.
- Range	(R)	Rango
- Temp. Calib. Zero	(T.C.Z)	Calibrador de temperatura cero.
- Temp. Cali. Range	(T.C.R)	Calibrador del rango de temperatura.
- Slope Onset	(S.L)	Inicio de la pendiente.
- Mode	(M)	Forma
- Lamp Test	(L.T)	Prueba de lámpara

CAPITULO I

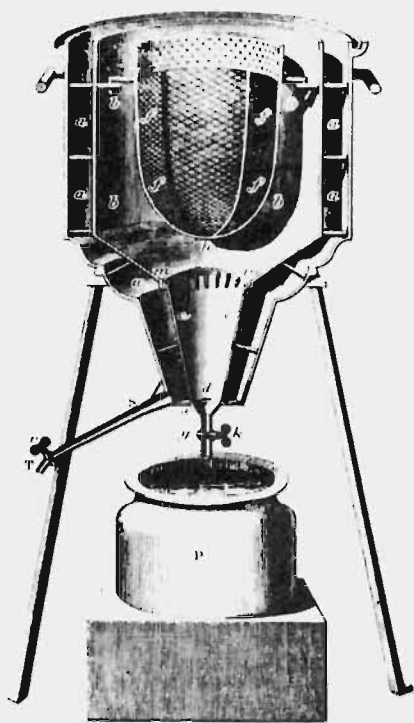
CONSIDERACIONES TEORICAS

A) HISTORIA.

Los primeros trabajos sobre calorimetría, reportados, aparecen en el año de 1789 con los estudios realizados por Lavoisier¹ en el primer calorímetro cuantitativo; un calorímetro isotérmico de hielo (ver fig. 1), en el cual determinó el calor liberado al quemar carbón a CO₂. El equipo está constituido por una cámara metálica interna A donde se coloca el cuerpo caliente, rodeada por otra cámara metálica B conteniendo hielo quebrado que a su vez se encuentra rodeada por una envoltura protectora C empacada también con hielo. Las cámaras B y C son drenadas a través de las tuberías b y c. Al iniciar el experimento hay un goteo constante de c pero no de b. La sustancia es pesada de antemano y calentada a una temperatura determinada, al fundir es colocada en A y el agua formada por la fusión del hielo en B sale por b y es recogida y pesada nuevamente. Con este dato se procedía a determinar el calor desarrollado en el proceso.

En el año 1887 LeChatelier desarrolló un método instrumental relacionado a la calorimetría y conocido como ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL; el cual fue perfeccionado por Roberts-Austen en 1899². Esta técnica involucra calentamiento o enfriamiento de un material de muestra y otro de referencia a una misma velocidad, encerrados en un hor

1. Lavoisier and Laplace, Sur La Chaleur (1780), en American Laboratory, Recent developments in quantitative Thermal Analysis (New York, enero 1975), p. 9.
2. Roberts-Austen, w.C., Proc. Inst. Mech. Eng. 1, 35 (1899) en Gow, T.H. Guide to moderns method of instrumental analysis (Wiley Intercience, 1972), p. 434.



- f= Cámara metálica donde se coloca la muestra.
 b= Cámara donde se coloca hielo quebrado.
 a= Emboltura protectora empacada con hielo.
 T= { Desagues de las cámaras a y b.
 d= { ras a y b.

Fig. 1. Calorímetro de Lavoisier

no. La temperatura del horno y la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia son controlados y graficados. De esta manera se obtiene un termograma diferencial que consiste en un gráfico de la diferencia de temperatura (temperatura diferencial), entre la muestra y la referencia como una función: del tiempo t , de la temperatura de la muestra T_m , de la temperatura de la referencia T_r ; o de la temperatura del horno T_h .

A partir del año 1950, el interés sobre el análisis térmico diferencial aumentó debido al estudio que se efectuaba sobre cambios de fase en materiales orgánicos y polímeros, esta nueva aplicación requería un equipo más completo que el que se había utilizado hasta la fecha.

En 1964 Watson y O'Neill¹ reportaron un trabajo nuevo, el descubrimiento de un analizador térmico que funciona bajo un principio diferente al del Analizador Térmico Diferencial; un principio más aproximado al usado por Lavoisier (calorímetro isotérmico de hielo). En su instrumento, dos recipientes pequeños (que son los calorímetros) son mantenidos a la misma temperatura por calentadores separados alimentados por corriente eléctrica que a su vez miden la energía absorbida por la muestra y mantienen los calorímetros bajo el programa de temperatura determinado. El uso de este principio de circuito cerrado, proporciona no sólo un mejor control de la temperatura sino también una mayor exactitud en el cálculo de capacidades caloríficas y mediciones de entalpía, o sea un sistema más cuantitativo. A fin de diferenciar esta técnica de la del Análisis Térmico Diferencial, Watson y O'Neill llamaron al nuevo analizador térmico, CALORIMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO.

Seis años después del descubrimiento, O'Neill anunció una segunda generación del calorímetro, que fue el Perkin-Elmer modelo 2 (DSC-2). Este instrumento emplea el mismo principio de operación que el original, pero es más sofisticado en cuanto a calorimetría y electrónica se refiere.

B) FUNDAMENTO QUIMICO-FISICO DE LA TECNICA

La Calorimetría Diferencial de Barrido se basa fundamentalmente, en el descenso del punto de fusión que experimenta una sustancia por la presencia de impurezas; de

1. E.S. Watson, M.J. O'Neill, J. Justin and N. Brenner
Anal. Chem. 36 (7) 1233 (1964).

tal manera que el fenómeno puede ser analizado considerando a la sustancia como una disolución en la cual la fracción de impureza es el soluto y la fracción pura es el -- solvente. Las variables que afectan a las disoluciones han sido resumidas en presión, temperatura y composición; de modo que desde el punto de vista termodinámico cuando se agrega un soluto B a un disolvente A para formar una solución diluida ideal, las variables anteriores experimentarán cierta alteración. Por ahora nos interesa analizar lo que ocurre con la presión de vapor a partir de la energía libre parcial molar.

1. Descenso de la presión de vapor

Al formar una disolución, la energía libre parcial molar para el disolvente A vendrá dada por:

$$\bar{G}_A = f(T, P, n_A, n_B)$$

donde \bar{G} = energía parcial molar, T = temperatura, P = presión y n = número de moles. Por consiguiente:

$$\bar{G}_A = \left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B} dT + \left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B} dp + \left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial n_A}\right)_{P, T, n_B} dn_A + \left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial n_B}\right)_{P, T, n_A} dn_B \quad (1)$$

según las relaciones de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial T}\right)_{P, n_A, n_B} = -\bar{s}_A \quad \left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial P}\right)_{T, n_A, n_B} = \bar{V}_A$$

\bar{s} = entropía parcial molar \bar{V} = volumen parcial molar

Además:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial n_A}\right)_{T, P, n_B} = \frac{n_B/n_A}{n_A + n_B} RT \quad \left(\text{ya que: } \bar{G}_A = G_A^\circ + RT \ln X_A = \right.$$

$$\left. G_A^\circ + RT \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} \right)$$

$$y \quad \left(\frac{\partial \bar{G}_A}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_A} = - \frac{RT}{n_A + n_B}$$

Por lo tanto la expresión (1) se transforma en:

$$d\bar{G}_A = - \bar{s}_A dT + \bar{v}_A dP + \frac{n_B/n_A}{n_A + n_B} RT dn_A - \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B \quad (2)$$

Ahora veamos cual es el efecto sobre la presión de vapor de equilibrio al formar la solución. El equilibrio se mantiene si la variación de energía libre del vapor, que es el vapor del disolvente, es igual a la variación de energía libre del disolvente en la solución. Como el vapor es afectado sólo por la variación en la presión, se puede formular a partir de $(\partial G/\partial P)_T = V$ que:

$$dG_{A,\text{vap.}} = V dP$$

si suponemos comportamiento ideal, resulta:

$$dG_{A,\text{vap.}} = \frac{RT}{P} dP$$

Si además se supone que la disolución se encuentra a una determinada presión total, la presión, la temperatura y el número de moles del disolvente en la solución quedan determinados. Por tanto, la variación de energía libre del disolvente en la solución se debe, tan solo a la variación de la cantidad de soluto, y de acuerdo con la ecuación (2) esta variación viene dada por:

$$d\bar{G}_A = - \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B \quad (3)$$

Para que el equilibrio se mantenga, debe cumplirse que:

$$RT \frac{dP}{P} = - \frac{RT}{n_A + n_B} dn_B$$

o sea que:
$$\frac{dP}{P} = - \frac{dn_B}{n_A + n_B} \quad (4)$$

Para obtener el efecto que sobre la presión de vapor inicial P_A^0 , correspondiente al disolvente puro, ejerce la adición de n_B moles de soluto, hay que establecer la integral

$$\int_{P_A^0}^{P_A} \frac{dP_A}{P_A} = - \int_0^{n_B} \frac{dn_B}{n_A + n_B} \quad (5)$$

como en las disoluciones diluidas el n_B es muy pequeño con respecto al n_A , las variaciones de P serán muy pequeñas frente a P^0 . Entonces se puede formular la expresión aproximada:

$$\frac{1}{P_A^0} \int_{P_A^0}^{P_A} dP_A \approx - \frac{1}{n_A + n_B} \int_0^{n_B} dn_B \quad (6)$$

de la que se obtiene:

$$\frac{P_A - P_A^0}{P_A^0} = - \frac{n_B}{n_A + n_B} = - X_B$$

o sea que:
$$P_A^0 - P_A = X_B P_A^0 \quad (7)$$

Al mismo tiempo se puede formular:

$$P_A = P_A^0(1 - X_B) = P_A^0 X_A \quad (8)$$

Por tanto la interpretación termodinámica de la variación de la energía libre de la solución y del vapor de la misma, nos conduce a la ley de Raoult que dice: "la

presión de vapor parcial de cualquier componente volátil de una solución, es igual a la presión de vapor del componente puro multiplicado por la fracción molar de dicho componente en la solución"¹.

2. RELACIÓN CUANTITATIVA ENTRE LA PRESION DE VAPOR Y EL DESCENSO DEL PUNTO DE CONGELACION.

Hecho el análisis anterior, tenemos que buscar la forma de relacionar la disminución de la presión de vapor con el descenso del punto de fusión, para luego relacionar esta disminución a cantidades termodinámicas características de las sustancias como por ejemplo la entalpía de fusión.

El fenómeno puede tratarse más fácilmente si se analiza como un descenso en el punto de congelación de una solución respecto al solvente puro en lugar de una disminución del punto de fusión de una sustancia impura. Sabemos que cuando se enfría una solución diluida, llega un momento en que cierta cantidad de sólido empieza a separarse; la temperatura a que ocurre dicho fenómeno se le conoce como punto de congelación de la solución y puede comprenderse mejor si analizamos el siguiente gráfico de la figura 2.

En el punto de congelación del solvente puro, las fases sólida y líquida están en equilibrio y consecuentemente ambas deben tener a esta temperatura, igual presión de

1. Maron, S.H. and Pruton, C.F. Principles of Physical Chemistry (London: the Macmillan Company, 3^a edition 1958) p. 183-185.

vapor: $P^0 = P_{v.sólido}$

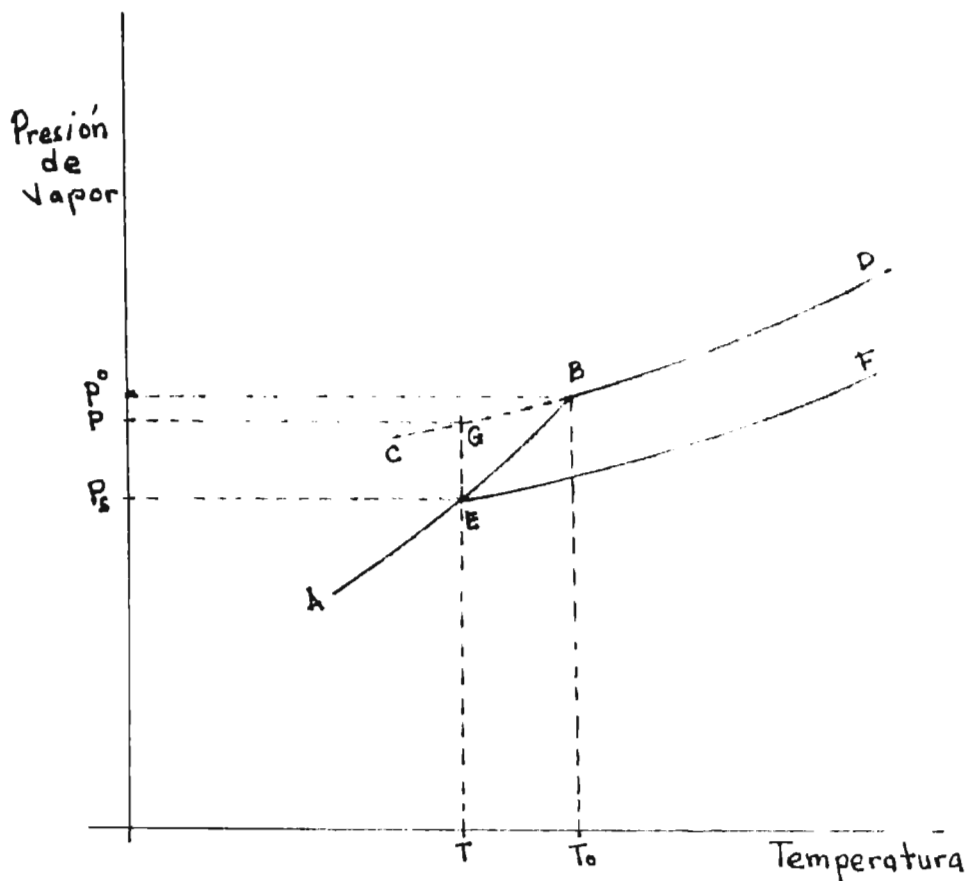


Fig. 2. Descenso del punto de congelación como una función de la presión de vapor y la temperatura.

P_s = presión de vapor del solvente sólido a la temperatura T .

P^0 = presión de vapor del solvente puro en el punto de congelación T_0 (equilibrio sólido-líquido).

P = presión de vapor del solvente líquido puro sobre-enfriado a la temperatura T (punto G).

AB= curva de sublimación del solvente sólido
 CD= curva de presión de vapor para el solvente líquido
 T_0 = punto de congelación del disolvente puro
 T = punto de congelación de la solución

El único punto en la gráfica en el cual ambas fases tienen igual presión de vapor, es B y por tanto, T_0 , la temperatura que corresponde a B será el punto de congelación del solvente puro. Sin embargo cuando un soluto se disuelve en el solvente, la presión de vapor de este disminuye (según la ec. 8) y no puede existir equilibrio a la temperatura T_0 . Para encontrar el nuevo punto de equilibrio entre la solución y el solvente sólido, debe encontrarse la temperatura a la cual la curva de presión de vapor de la solución intercepta la curva de sublimación y este será el punto de congelación de la solución. Debido a que la curva de presión de vapor de la solución, EF, siempre está abajo de la del solvente puro, la intersección de EF y AB sólo puede ocurrir en un punto tal como E para el cual la temperatura es menor que T_0 , de modo que cualquier solución debe tener un punto de congelación T, menor que el solvente puro, T_0 . Esta disminución del punto de congelación se define como:

$$\Delta T_f = T_0 - T \quad (9)$$

y representa el número de grados que el punto de congelación de una solución es menor que el punto de congelación del solvente puro. La magnitud ΔT_f está íntimamente relacionada a la disminución de presión de vapor de la solución respecto del solvente puro, para obtener esta rela--

ción veamos nuevamente la gráfica 2; como los puntos G y B caen sobre la misma curva de presión de vapor, deben estar relacionados por la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\ln P^0/P = \frac{\Delta H_v(T_0 - T)}{RT_0 T} \quad (10)$$

ΔH_v = calor de vaporización del solvente puro líquido.

Igualmente los puntos E y B caen en la misma curva de sublimación y estarán relacionados de la siguiente manera:

$$\ln P^0/P_s = \frac{\Delta H_s(T_0 - T)}{RT_0 T} \quad (11)$$

ΔH_s = calor de sublimación del solvente sólido

Si a la ecuación (10) le restamos la (11), tenemos:

$$\ln P^0 - \ln P - \ln P^0 + \ln P_s = \Delta H_v \frac{(T_0 - T)}{RT_0 T} - \Delta H_s \frac{(T_0 - T)}{RT_0 T} \quad (12)$$

$$\ln P_s - \ln P = -(\Delta H_s - \Delta H_v) \left(\frac{T_0 - T}{RT_0 T} \right) \quad (13)$$

Pero: $\Delta H_s - \Delta H_v = \Delta H_f$ (calor de fusión del solvente).

Por tanto: $\ln P_s/P = -(\Delta H_s - \Delta H_v) \left(\frac{T_0 - T}{RT_0 T} \right)$

$$\ln P_s/P = -\Delta H_f \left(\frac{T_0 - T}{RT_0 T} \right) \quad (14)$$

3. RELACION CUANTITATIVA ENTRE LA CONCENTRACION Y LA DISMINUCION DEL PUNTO DE CONGELACION.

La ecuación (14) aparte de relacionar la presión de vapor con el descenso del punto de congelación, también relaciona la presión de vapor del solvente sólido a la temperatura T , con la presión P del solvente puro líquido a la misma temperatura. Pero dado que la presión de vapor del solvente sólido y la solución son iguales a la temperatura T , el punto de congelación de la solución; la ecuación (14) además relaciona la presión de vapor de la solución con la del solvente puro a la temperatura T .

Ahora bien partiendo de la ley de Raoult, tenemos:

$$P_s = PX_A = P(1 - X_B)$$

$$P_s/P = (1 - X_B)$$

P_s = presión de vapor de la solución a la temperatura T .

P = presión de vapor del solvente líquido puro a la temperatura T .

X_B = fracción molar del soluto.

Con esto la ecuación (14) se transforma en:

$$\ln(1 - X_B) = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT_o T}$$

$$\ln(1 - X_B) = - \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT_o^2} \quad (15)$$

donde se ha sustituido $(T_o - T)$ por ΔT_f y se hace $T_o T$ igual a T_o^2 (debido a que la solución es diluida).

NOTA: se insiste en considerar a la muestra como una solución diluida, debido a que esta técnica es aplicable para determinar la pureza de sustancias que tienen al menos un 98 % de pureza, es decir, sustancias que tengan una pureza superior al 98 % pueden ser analizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido; en verdad sustancias con un grado menor de pureza, pueden evaluarse por otros medios y no vale la pena empeñarse con una técnica tan sofisticada para determinarlas.

Analizando la expresión $\ln(1 - X_B)$, esta puede ser expandida de la siguiente manera:

$$\ln(1 - X_B) = -(X_B + 1/2 X_B^2 + 1/3 X_B^3 + 1/4 X_B^4 + \dots)^1$$

(16)

Si tomamos en cuenta que $X_B = 0.02$ (98 % de pureza), sólo el primer término de la derecha tiene significado y por tanto:

$$\ln(1 - X_B) = -X_B$$

De modo que la ecuación (15) puede escribirse:

$$-X_B = -\frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT_o^2}$$

$$-X_B = \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT_o^2} \quad (17)$$

1. Moelwyn Hughes, Emyr Alum. Physical Chemistry (New York: The Macmillan, 1964). p. 1291.

Dado que X_B es una fracción molar de impureza, al multiplicar por 100 se obtiene el porcentaje molar de impureza, es decir:

$$\% \text{ molar de impureza} = 100 X_B = 100 \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT_0^2} \quad (18)$$

C) TECNICA DE LA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

El análisis de una curva de fusión es más fácil de comprender observándose el proceso inverso, o sea el enfriamiento. En la figura 3, el rectángulo de la derecha representa una muestra con cero impurezas en el punto de fusión T_0 . El siguiente rectángulo muestra una sustancia con X_B^0 de impureza, y su punto de fusión es T_1 . La diferencia entre T_0 y T_1 es la disminución del punto de fusión, ΔT_f , para dicha muestra.

Antes de seguir adelante es necesario hacer dos suposiciones:

- a) la impureza es insoluble en la fase sólida y
- b) la impureza es soluble en la fase fundida.

Bajo estas condiciones, es evidente que cuando está fundida la mitad de la muestra, toda la impureza estará en la fase líquida; por tanto al reducir el volumen inicial a la mitad, la concentración de la impureza aumentará a $2 X_B^0$. Debido a que la concentración de impureza y la disminución del punto de fusión están relacionados en forma lineal, la disminución en este punto, es dos veces mayor que en la muestra original ($T_0 - T_2 = 2 \Delta T_f$). En el último rectángulo de la figura, una tercera parte de la muestra es líquida, la concentración de la impureza será $3X_B^0$, y la disminución del punto de fusión $3 \Delta T_f$.

Cuando el aumento de concentración de la impureza (o la fracción fundida) se grafica contra la temperatura correspondiente, se obtiene una línea recta cuya pendiente es la disminución del punto de fusión, ΔT_f , y el intercepto en cero es el punto de fusión, T_0 , de la sustancia con un 100 % de pureza (ideal, ver fig. 3). Por otra parte a medida que el sólido funde, las impurezas se disuelven en la fase líquida y por tanto existe la misma relación entre la fracción fundida y la disminución de la temperatura (relación directa). Esto implica también que entre la fracción molar aparente de impureza (X_B), o sea

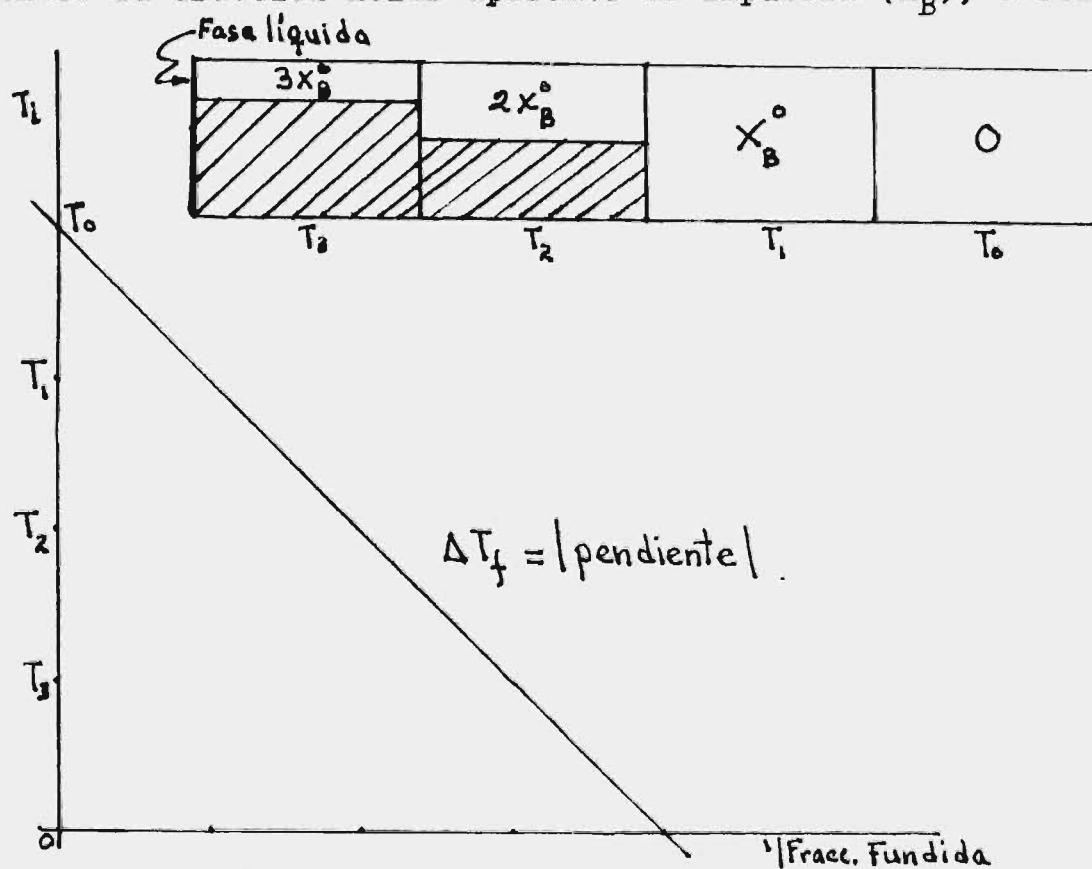


Fig. 3. Gráfica de T en función del inverso de la fracción fundida.

la concentración de impureza a las temperaturas T_2 , T_3 , etc., y la fracción fundida (F), existe una proporcionalidad inversa que puede expresarse mediante la siguiente ecuación:

$$X_B = \frac{X_B^0}{F} \quad (19)$$

X_B = fracción molar aparente de impureza

X_B^0 = fracción molar total de impureza

F = fracción fundida

Por tanto la ecuación (18) se transforma en:

$$100 X_B = \frac{100 \Delta H_f \Delta T}{RT_0^2} \quad (20)$$

$$\Delta T = T_0 - T_1$$

donde T_1 = temperatura registrada cuando ha fundido una fracción F_1 .

Sustituyendo (19) en (20):

$$\frac{X_B^0}{F} = \frac{\Delta H_f \Delta T}{RT_0^2} \quad (21)$$

despejando ΔT :

$$\Delta T = \frac{X_B RT_0^2}{\Delta H_f F} \quad (22)$$

Sustituyendo ΔT por su equivalente $T_0 - T_1$:

$$T_0 - T_1 = \frac{X_B^0 RT_0^2}{\Delta H_f F}$$

$$T_1 = - \frac{X_B^0 RT_0^2}{\Delta H_f F} + T_0 \quad (23)$$

Ahora al sustituir los valores de X_B^0 y ΔT_f en la ecuación (20) obtenemos:

$$X_B^0 = \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{RT_0^2} \quad \longrightarrow \quad \Delta T_f = \frac{X_B^0 RT_0^2}{\Delta H_f} \quad (24)$$

comparando (24) con (23) se tiene:

$$T_1 = - \frac{\Delta T_f}{F} + T_0 \quad (25)$$

Un gráfico de T_1 en función de $1/F$ aparece en la fig. 3. En esta figura se muestra la distribución de datos de una curva de calorimetría diferencial de barrido. Debido a que la cantidad de calor absorbida es directamente proporcional a la cantidad de muestra fundida, estas fracciones pueden ser usadas indistintamente.

La fracción fundida a cualquier temperatura es igual a la fracción del área total correspondiente a dicha temperatura. La fracción inversa puede obtenerse directamente dividiendo el área total por las áreas parciales (ver fig. 5).

Generalmente la línea de la figura 3 es curva (ver fig. 4) y sólo se observa la linealidad para muestras muy puras (aprox. 99.99 %), en el caso contrario o sea muestras contaminadas su rango de fusión aumenta y el punto teórico de fusión es más difícil de observar. Por lo tanto, para estos casos es necesario aplicar una corrección sobre las áreas parciales y el área total con el objeto de enderezar la curva, dicha corrección puede efectuarse por un método de tanteo que no debe exceder el 20 % ya que si aún así la curva no se endereza, implica que la muestra tiene más del 2 % de impureza y como se mencionó anteriormente, no vale la pena seguir empeñado en

ella. Aunque por otro lado se pueden efectuar métodos hasta purificarla. También puede efectuarse la corrección con la aplicación de una ecuación cuya deducción se mostrará en el siguiente apartado, y que ha sido la técnica aplicada en este trabajo.

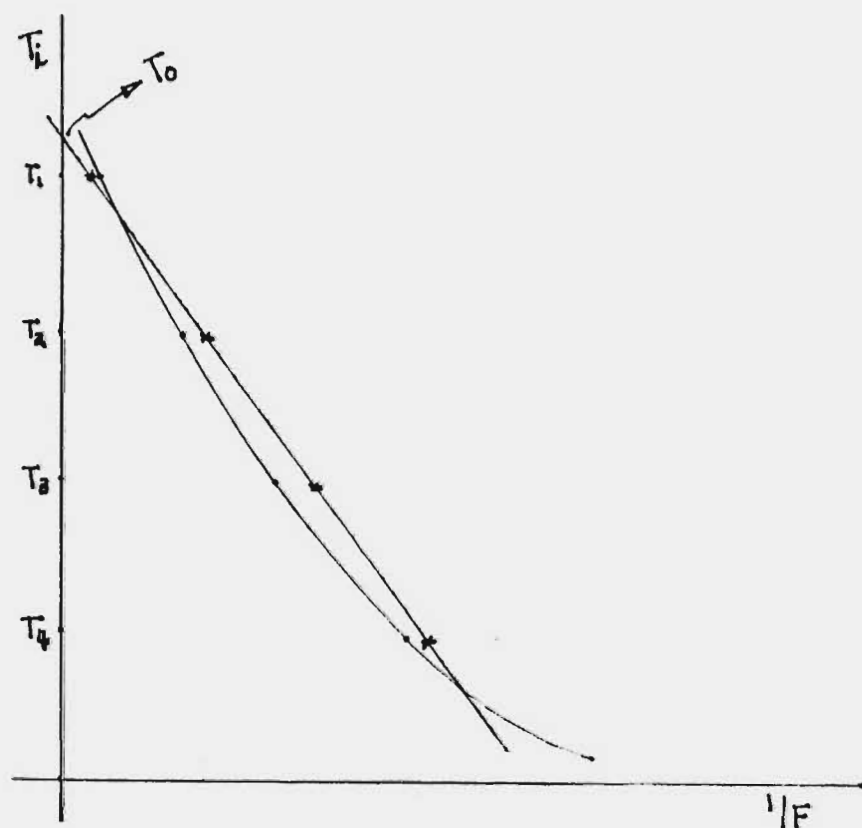


Fig. 4. La línea de puntos muestra una curva original (sin corrección) obtenida con el Calorímetro Diferencial de Barrido, mientras que la línea de "equis" corresponde a la misma curva, pero corregida.

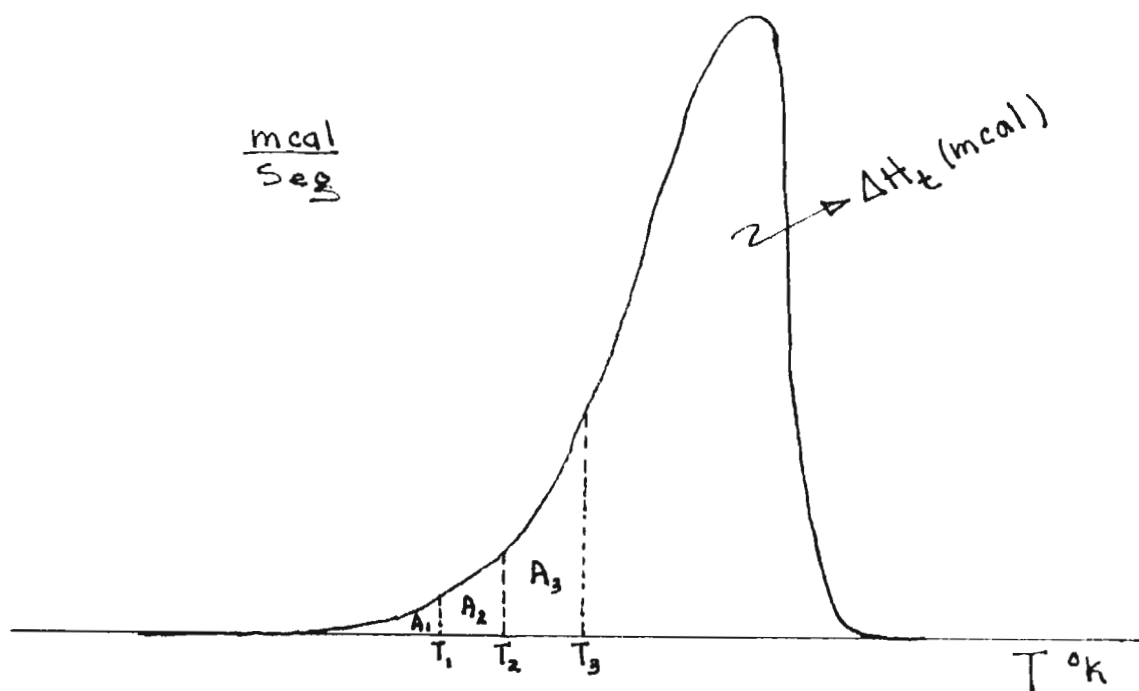


Fig. 5. Velocidad de absorción de calor, de una muestra, en función de la temperatura absoluta.
De la gráfica se tiene:

$$1/F_1 = \frac{A_{\text{total}}}{A_1 \text{ correspondiente a } T_1}$$

$$1/F_2 = \frac{A_{\text{total}}}{(A_1 + A_2) \text{ correspondiente a } T_2}$$

$$1/F_3 = \frac{A_{\text{total}}}{(A_1 + A_2 + A_3) \text{ correspondiente a } T_3}$$

D) ECUACION SIMPLE PARA LA CORRECCION DE DATOS EN LA DETERMINACION DE PUREZAS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Como se mencionó antes, uno de los problemas más comunes en la distribución de los datos obtenidos, en la determinación de purezas por Calorimetría Diferencial de Barrido, es la desviación de la linealidad que predice la ecuación (25). Esta desviación ha sido atribuida a varios factores, como la resistencia a la transferencia de calor entre el portamuestra y la muestra (retrazo térmico); a las limitaciones de sensibilidad del aparato que originan estados de transición, antes de la fusión, que no son detectados; y a la formación de soluciones sólidas. Por todo lo anterior es necesario efectuar una corrección a fin de obtener una línea recta.

Ya se mencionó también que esa corrección puede efectuarse por un método de tanteo, método que resulta muy tedioso y que consiste en determinar un parámetro X que es adicionado al área parcial y al área total, y los nuevos valores de las fracciones fundidas son usados para graficar nuevamente, la temperatura contra el inverso de la fracción fundida. El proceso es repetido hasta obtener la linealidad esperada.

Sondack¹ ha deducido una ecuación para obtener el valor adecuado de X , evitando así el proceso de tanteo. Para la deducción de esta ecuación, analicemos nuevamente el gráfico de la figura 3.

En este gráfico cada punto i , tiene las coordenadas A_t/A_i , T_i . Al efectuar la corrección, los nuevos puntos i' darán las nuevas coordenadas $A_t + X/A_i + X$, T_i que deben caer so-

1. Sondack, D.L. Simple equation for linearization of data in Differential Scanning Calorimetric purity determinations. Anal. Chem. 44, 888 (1972).

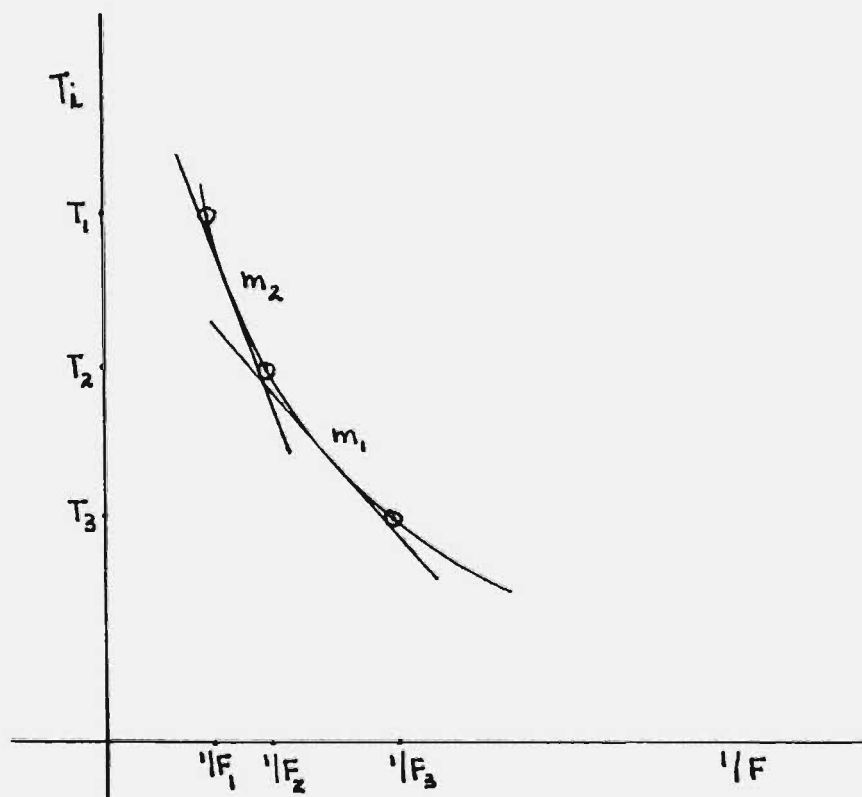
bre una línea recta.

De la curva se deduce que la condición para la linealidad es:

$$m_1 = m_2 \quad \text{pero} \quad m = \frac{\Delta T}{\Delta (1/F)}$$

Por tanto:

$$m_1 = \frac{(\Delta T)_1}{\Delta (1/F)_1} \quad m_2 = \frac{(\Delta T)_2}{\Delta (1/F)_2}$$



$$\frac{(\Delta T)_1}{\Delta (1/F)_1} = \frac{(\Delta T)_2}{\Delta (1/F)_2}$$

$$\frac{T_3 - T_2}{1/F_3 - 1/F_2} = \frac{T_2 - T_1}{1/F_2 - 1/F_1}$$

$$\frac{T_3 - T_2}{A_t/A_3 - A_t/A_2} = \frac{T_2 - T_1}{A_t/A_2 - A_t/A_1}$$

Al aplicar la corrección X, se obtiene:

$$\frac{T_3 - T_2}{\frac{A_t + X}{A_3 + X} - \frac{A_t + X}{A_2 + X}} = \frac{T_2 - T_1}{\frac{A_t + X}{A_2 + X} - \frac{A_t + X}{A_1 + X}}$$

$$\frac{T_3 - T_2}{(A_t + X) \left(\frac{1}{A_3 + X} - \frac{1}{A_2 + X} \right)} = \frac{T_2 - T_1}{(A_t + X) \left(\frac{1}{A_2 + X} - \frac{1}{A_1 + X} \right)}$$

$$\frac{T_3 - T_2}{\frac{1}{A_3 + X} - \frac{1}{A_2 + X}} = \frac{T_2 - T_1}{\frac{1}{A_2 + X} - \frac{1}{A_1 + X}}$$

$$\frac{T_3 - T_2}{(A_2 + X) - (A_3 + X)} = \frac{T_2 - T_1}{(A_1 + X) - (A_2 + X)}$$

$$\frac{(A_3 + X)(A_2 + X)(T_3 - T_2)}{(A_3 + X)(A_2 + X)} = \frac{(A_1 + X)(A_2 + X)(T_2 - T_1)}{(A_2 + X)(A_1 + X)}$$

$$\frac{(A_3 + X)(A_2 + X)(T_3 - T_2)}{(A_2 + X) - (A_3 + X)} = \frac{(A_1 + X)(A_2 + X)(T_2 - T_1)}{(A_1 + X) - (A_2 + X)} = 0$$

$$\frac{(A_3 + X)(A_2 + X)(T_3 - T_2)}{A_2 - A_3} = \frac{(A_1 + X)(A_2 + X)(T_2 - T_1)}{A_1 - A_2} = 0$$

$$\frac{(A_1 - A_2)(A_3 + X)(T_3 - T_2)(A_2 + X) - (A_2 - A_3)(A_1 + X)(A_2 + X)}{(A_2 - A_3)(A_1 - A_2)}$$

$$\frac{(T_2 - T_1)}{(A_2 - A_3)(A_1 - A_2)} = 0$$

$$(A_1 - A_2)(A_3 + X)(A_2 + X)(T_3 - T_2) - (A_2 - A_3)(A_1 + X)(A_2 + X)$$

$$(T_2 - T_1) = 0$$

$$(A_1 - A_2)(A_3 + X)(A_2 + X)(T_3 - T_2) = (A_2 - A_3)(A_1 + X)(A_2 + X)$$

$$(T_2 - T_1).$$

$$\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} = \frac{(A_2 - A_3)(A_1 + X)(A_2 + X)}{(A_1 - A_2)(A_3 + X)(A_2 + X)}$$

$$\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} = \frac{(A_2 - A_3)(A_1 + X)}{(A_1 - A_2)(A_3 + X)}$$

$$\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} = \frac{A_2 A_1 - A_3 A_1 + A_2 X - A_3 X}{A_1 A_3 - A_2 A_3 + A_1 X - A_2 X}$$

$$\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} = \frac{A_2 A_1 - A_3 A_1 - X(A_3 - A_2)}{A_1 A_3 - A_2 A_3 - X(A_2 - A_1)}$$

$$\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} = \frac{-A_1(A_3 - A_2) - X(A_3 - A_2)}{-A_3(A_2 - A_1) - X(A_2 - A_1)}$$

$$\left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1}\right) [-A_3(A_2 - A_1) - X(A_2 - A_1)] = -A_1(A_3 - A_2) - X(A_3 - A_2)$$

$$-\left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1}\right) A_3(A_2 - A_1) - \left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1}\right)(A_2 - A_1)X =$$

$$-A_1(A_3 - A_2) - X(A_3 - A_2)$$

$$(A_2 - A_1) \left[-\left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1}\right) A_3 - \left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1}\right) X \right] = -A_1(A_3 - A_2) - X(A_3 - A_2)$$

$$-\left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1}\right) A_3 - \left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1}\right) X = -\frac{A_1(A_3 - A_2)}{A_2 - A_1} - \frac{X(A_3 - A_2)}{A_2 - A_1}$$

$$X \left(\frac{A_3 - A_2}{A_2 - A_1} \right) - X \left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} \right) = A_3 \left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} \right) - A_1 \left(\frac{A_3 - A_2}{A_2 - A_1} \right)$$

$$X \left(\frac{A_3 - A_2}{A_2 - A_1} \right) - \left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} \right) X = A_3 \left(\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} \right) - A_1 \left(\frac{A_3 - A_2}{A_2 - A_1} \right)$$

Despejando X:

$$X = \frac{\left[\frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1} \right] A_3 - \left[\frac{A_3 - A_2}{A_2 - A_1} \right] A_1}{\frac{A_3 - A_2}{A_2 - A_1} - \frac{T_3 - T_2}{T_2 - T_1}} \quad (26)$$

Según la ecuación (26) sólo se necesitan tres puntos de todos los datos, sustituir, calcular X y graficar los datos ya corregidos. Los puntos seleccionados deben ser de los valores altos, medios y bajos de la curva no corregida. La linea obtenida puede tener una débil curvatura, como de una "S", la cual se aproximará más a una recta extendiendo los puntos sobre el eje 1/F.

CAPITULO II

INSTRUMENTACION

A) DESCRIPCION INSTRUMENTAL

El Calorímetro Diferencial de Barrido modelo 2, es un instrumento sofisticado para la medición y caracterización de las propiedades térmicas de los materiales. Posee un programador completamente digital con 30 pasos por grado de tal manera que se puede programar y mantener a un límite superior, programar a un límite inferior o automáticamente ciclar bajo un programa de velocidad lineal entre dichos límites.

Con el objeto de proporcionar una descripción más detallada sobre los controles de mayor importancia en el equipo, se hace la siguiente enumeración gráfica

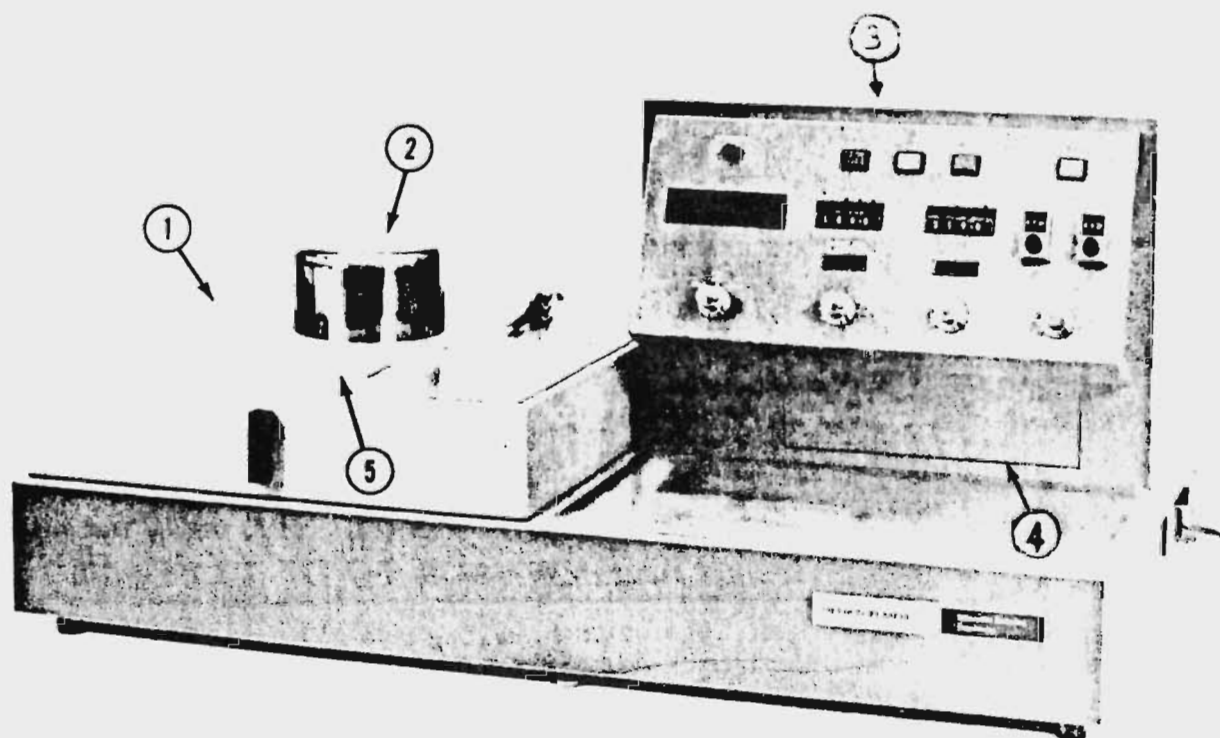


Fig. 6. Calorímetro Diferencial de Barrido modelo 2.

1. cubierta del analizador
2. cubierta protectora
3. controles del panel frontal
4. cubierta de los controles del panel oculto

Al aparato se integran las siguientes unidades:

- Un analizador potenciométrico para análisis térmico con rango múltiple y marcador de temperatura.
- Tanque del gas de purga, que puede ser Argón o Nitrógeno con un 99.99 % de pureza mínima y completamente seco.

Analizando por separado cada una de las partes enumeradas en la figura 6, tenemos:

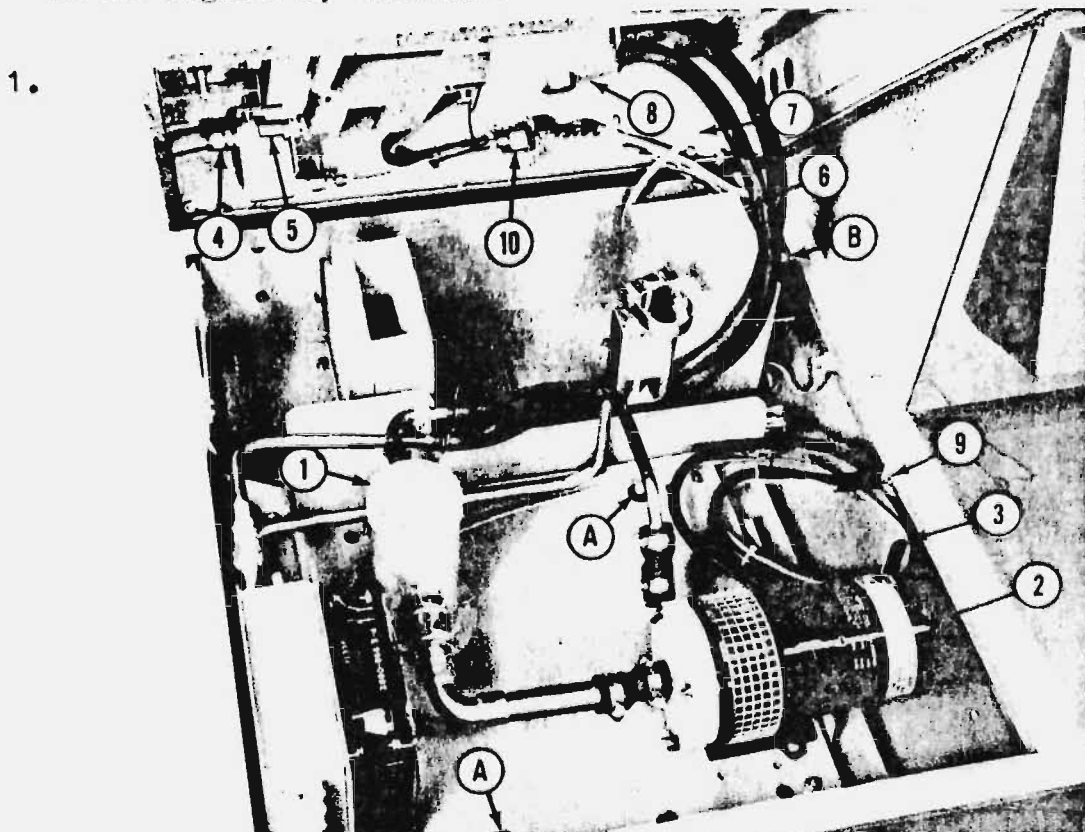


Fig. 7. En esta grafica se muestra el sistema de circulación del agua, sistema del gas de purga y el de vacío. Se distinguen las siguientes partes:

1. Reservorio (depósito del agua)
2. Bomba de circulación del agua
3. Agarradera móvil
4. Entrada del gas de purga
5. Salida del gas de purga
6. Bomba de vacío
7. Línea del vacío
8. Cámara de turbulencia
9. Conexiones del encendido de la bomba de vacío
10. Conexiones de los portamuestras

2.

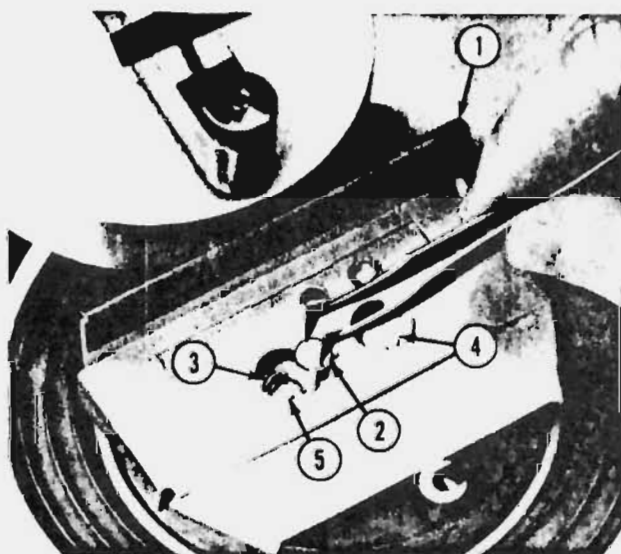


Fig. 8. Como puede verse, en esta figura ha sido removida la cubierta y el disco, que protegen los calorímetros; además se muestra la colocación de las tapaderas que protegen las resistencias de platino. Se pueden distinguir las siguientes partes:

1. Tapadera que protege las resistencias de platino colocadas bajo los calorímetros.

2. Tapadera del calorímetro
3. Calorímetro descubierto
4. Calorímetro cubierto
5. Lugar donde se coloca la muestra.

3.

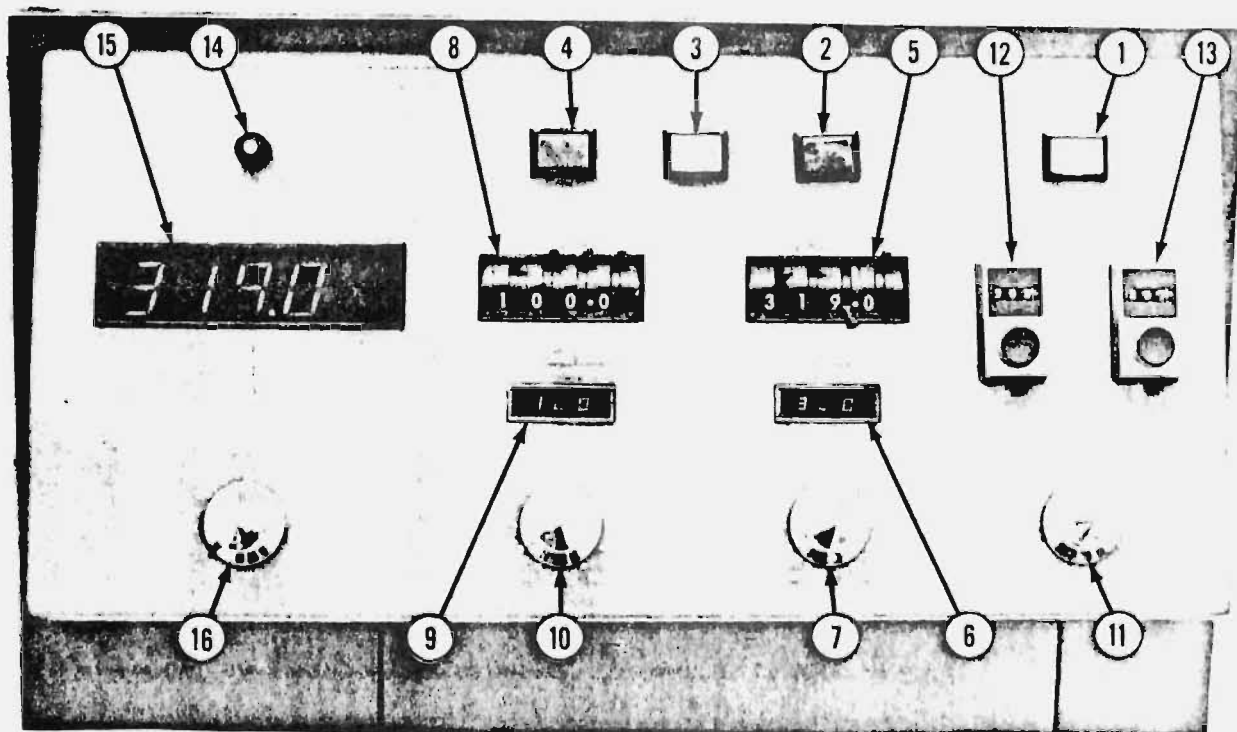


Fig. 9. En esta figura se muestran los controles del panel frontal, en donde se llevan a cabo las programaciones de temperatura, velocidad de calentamiento, velocidad de enfriamiento, controles para calibración de línea base etc. Se observan las siguientes partes:

1. Botón de encendido
2. Botón de calentamiento
3. Botón para detener el programa
4. Botón de enfriamiento
5. Selector del límite superior de temperatura.
6. Pantalla de velocidad de calentamiento
7. Selector de la velocidad de calentamiento
8. Selector del límite inferior de temperatura.
9. Pantalla de la velocidad de enfriamiento
10. Selector de la velocidad de enfriamiento
11. Programador de la sensibilidad del aparato.
12. Cero del aparato
13. Botón para corregir la pendiente de la línea base.
14. Lámpara indicadora de temperatura
15. Pantalla indicadora de temperatura
16. Selector de la forma del programa de barrido.

4.

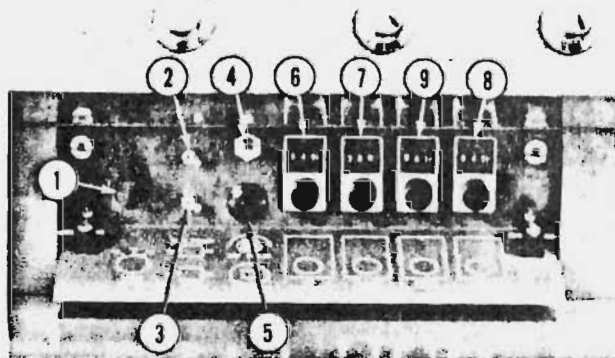


Fig. 10. Esta porción del equipo ha sido designada

como controles del pánel oculto y cuya función consiste, en términos generales, en efectuar los ajustes necesarios para calibrar la línea base y la temperatura; lo cual será detallado en la siguiente sección. Se distinguen las siguientes partes:

1. Selector de la escala de temperatura
2. Bomba de vacío
3. Palanca de circulación de agua
4. Tornillo para calibrar la pluma en la escala de la ordenada.
5. Botón de presión para probar los segmentos de la pantalla de temperatura y que además introduce un circuito de seguridad para barridos arriba de 800 °K,
6. Control para disminuir la curvatura de la línea base.
7. Selector de un valor constante para la calibración de temperatura.
8. {Controles para calibrar la temperatura teórica
9. {con la temperatura experimental.

B) DESCRIPCION OPERACIONAL

Como se mencionó en la sección anterior, el Calorímetro Diferencial de Barrido difiere del Analizador Térmico Diferencial, tradicional, en un aspecto fundamental: el segundo que mide y grafica directamente la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, mientras que el primero mide la diferencia de energía necesaria para mantener la misma temperatura (en la muestra y la referencia) durante el análisis. Cuando ocurre

una transición endotérmica, la energía absorbida por la muestra es reforzada, lo cual provoca también un aumento en la energía de la referencia para mantener el balance de temperatura. Debido a que la energía proporcionada a la referencia es equivalente en magnitud a la energía absorbida en la transición, un gráfico de este balance de energía produce una medición calorimétrica de la energía de transición.

En la figura 11, se da una representación esquemática del Calorímetro Diferencial de Barrido, el cual puede ser fácilmente comprendido si lo dividimos en dos circuitos de control separados; uno para el control de la temperatura promedio y otro para el control de la temperatura diferencial. En el circuito de la temperatura promedio, un programador envía una señal eléctrica que es proporcional a la temperatura deseada por el portamuestra y el portareferencia. La información del programador de temperatura va también unida a la parte del graficador de la carta que aparece marcando la abscisa. La señal del programador que llega al amplificador de la temperatura promedio es comparada con la que llega de los termómetros-resistencias de platino colocados en la parte baja de los calorímetros, por medio de un circuito computador de la temperatura promedio. Si la temperatura requerida por el programador es mayor que la temperatura promedio de los portadores de muestra y referencia (calorímetros), más energía será enviada a los calentadores, que al igual que los termómetros-resistencias se hallan colocados bajo el portamuestra y portareferencia. Por el contrario si la temperatura promedio requerida por el programador es menor, la energía de los calentadores será disminuida.

En el circuito de control de la temperatura diferencial, las señales que representan las temperaturas de la muestra y la referencia, son enviadas al amplificador de la

temperatura diferencial por medio de un circuito comparador que determina cual de las dos señales (temperatura) es mayor. El amplificador diferencial ajustará el desvalance en energía, por medio de los calentadores, en la dirección y magnitud necesarias para corregir dicha diferencia. Una señal proporcional a la energía diferencial es también transmitida al graficador.

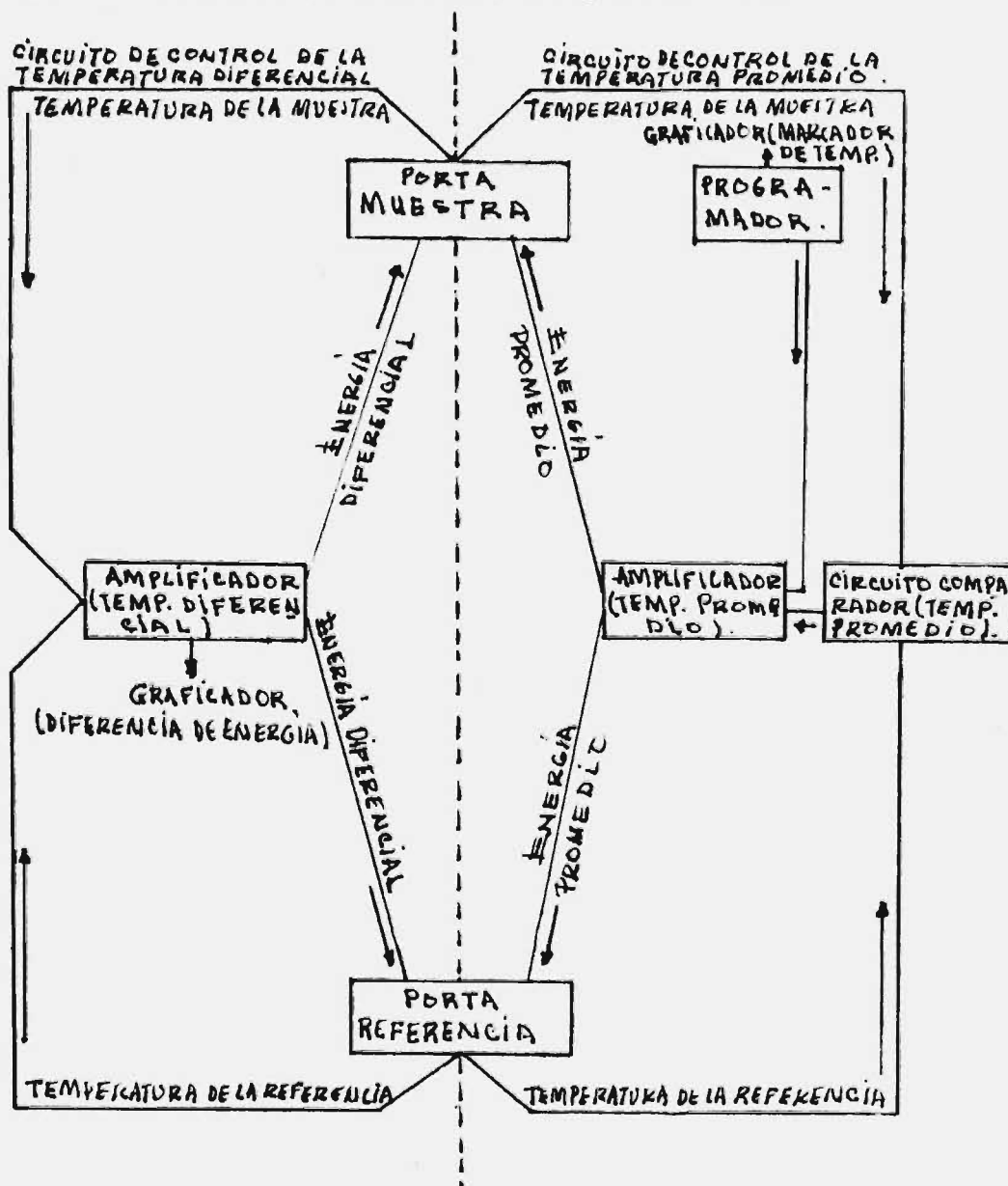


Fig. 11. Diagrama de bloques del CDB modelo 2

C) OPERACION

Para efectuar cualquier tipo de análisis con el equipo es necesario realizar los siguientes pasos:

1. Abrir la válvula del gas de purga (a una presión de 20 PSI).
2. Encender la bomba de circulación del agua llevando la palanquita "CIRC" a la posición de encendido (ON) (ver fig. 10).
3. Presionar el botón de encendido (POWER) el cual se iluminará al igual que el botón HOLD y las pantallas, temperatura (TEMPERATURE, que mostrará 000.0), velocidad de enfriamiento (C.R.) y velocidad de calentamiento (H.R.) (ver fig. 9).
4. Fijar los límites superior e inferior (U.L. y L.L.) al valor de temperatura que se va a iniciar el barrido (ver fig. 9).
5. Seleccionar la velocidad de calentamiento con el botón colocado en la parte inferior de la pantalla de velocidad de calentamiento (H.R., la cual mostrará el valor seleccionado). Si se quiere, se puede también seleccionar la velocidad de enfriamiento con el botón colocado bajo la pantalla de velocidad de enfriamiento (C.R.).
6. Presionar el botón de calentamiento (HEAT) para llevar la temperatura al valor fijado en el paso 4. Alcanzado este punto, esperar de 10 a 15 minutos antes de iniciar el trabajo con las muestras. Este intervalo puede servir para revisar el agua del reservorio (ver fig. 7); fijar el botón MODE, colocado en la parte inferior de la pantalla de temperatura, en la posición del programa deseado; y para encender el graficador.
7. Quitar la cubierta protectora externa (ver fig. 6), abrir el protector de los portamuestras empujando la palanca hacia arriba y girarlo en ángulo de 180° en senti

do contrario a las agujas del reloj.

8. Colocar la tapadera que protege los circuitos de los calorímetros, sobre los recipientes de muestra y referencia (ver fig. 8). Es importante no olvidar este paso ya que de esta manera se evita el riesgo de que las tapaderas de los calorímetros o cualquier otro material caiga en las cavidades de estos y se dañen los circuitos.
9. En el portamuestra izquierdo se coloca la muestra y en el derecho, la referencia (generalmente es una cazuela de aluminio u oro vacía y tapada). Al cerrar el portamuestra y portareferencia, dejar las tapaderas bien colocadas y con la misma orientación (tomando como referencia los agujeros).
10. Retirar la tapadera, cerrar el protector y colocar la cubierta.
11. Antes de programar calentamiento fijar:
 - a) el límite superior (U.L.)
 - b) la velocidad de calentamiento (la cual puede disminuirse al acercarse al punto de fusión de la muestra)
 - c) el valor del control de sensibilidad (R, dependiendo del peso de la muestra) y
 - d) la velocidad de la carta del graficador.
12. Con estos valores establecidos se corre un termograma de prueba para detectar el punto de fusión y el tamaño del termograma, de esto se obtiene que:
 - a) si la muestra funde a una temperatura mayor o menor en 2 grados de su valor teórico, hay que efectuar una purificación hasta aproximarla al punto teórico.
 - b) si el termograma se sale de la carta o es muy pequeño, se puede efectuar una corrección en el control de sensibilidad (R).

PRECAUCION: no calentar arriba de 700°K (500°C) cuando se tengan cazuelas de aluminio en la muestra o en la referencia, ya que fundirían y dañarían los calorímetros.

PREPARACION DE MUESTRAS

- . Primeramente hay que cerciorarse si la balanza está calibrada, de no ser así utilizar los botones COARSE y FINE.
- . Pesar la cazuela de muestra (de aluminio u oro según la temperatura de trabajo, así, si la muestra funde arriba de 773°K (500°C) usar cazuelas de oro y abajo de 773°K , de aluminio). Anotar el peso.
- . Apagar la balanza y sacar la cazuela (sin la tapadera), colocar una cantidad adecuada de muestra.
- . Llevar la cazuela con muestra, nuevamente, a la balanza; encender y anotar este peso.
- . Por diferencia de peso determinar el peso de la muestra.
- . Pesada la muestra, proceder a sellarala usando el instrumento adecuado de presión (P-E parte N^o 219-0048).

NOTA: cuando la muestra sublima, tiene que usarse un tipo especial de cazuela, la cual debe ser sellada con un instrumento especial.

CAPITULO III

CALIBRACION DEL APARATO

A) CALIBRACION DE LINEA BASE.

La calibración de la línea base es muy importante ya que de ello depende la buena resolución del aparato y la repetibilidad de un termograma. Para efectuar dicha calibración es necesario hacer los siguientes ajustes:

- Cero del graficador		cero de la carta
- Límite inferior (L.L.)		340°K
- Límite superior (U.L.)		773°K
- Velocidad de enfriamiento (C.R.).....		320 grad/min
- Velocidad de calentamiento (H.R.)		320 grad/min
- Sensibilidad (R)		20 mcal/seg
- {Controles de calibración {de temperatura	{	Calibrador de temperatura cero (T.C.Z.)... 034 Calib. del rango de temperatura (T.C.R.)... 883.8
- Inicio de la pendiente (S.O.)		300
- Forma del programa (M)		HOLD
- Velocidad de la carta		20 mm/min

1. Con los calorímetros vacíos y las tapaderas bien orientadas, efectuar un barrido de calentamiento elevando la temperatura hasta el límite superior. Observar la(s) deflección(es) de la pluma del graficador. Enfriar al límite inferior.
2. Cambiar la velocidad de calentamiento (H.R.) a 80 grad/min. y el valor RANGO (R) a 10 mcal/seg. Calentar al límite superior y corregir las deflecciones de la pluma con el control PENDIENTE (S) o el balance de ΔT (ΔT -B). Al detenerse el programa en el límite superior, comparar el punto de partida con el punto final de la

línea trazada, usando como referencia las líneas del papel; si no coinciden corregir con el control PENDIENTE (S).

3. Generalmente después de los pasos anteriores se obtiene un gráfico como el de la fig. 12, del cual puede determinarse la corrección necesaria hasta obtener la línea base óptima, aplicando el procedimiento siguiente:

- a) Separar el termograma y construir la línea base mostrada en la fig. 12, extrapolando la porción inicial de la curva A hacia atrás (a) hasta interceptar la línea perpendicular (b) trazada del punto donde se inició el programa.
- b) Unir el punto de intersección (c) con el punto (d).
- c) Medir la máxima distancia (f) de la línea construida (e). La curva mostrada tiene 0.5 pulg. de curvatura sobre la línea base. Un cambio en el sentido de las agujas del reloj, del control BALANCE DE ΔT ($\Delta T-B$), de 31.2 divisiones corregirá dicha curvatura.

NOTA: una pulgada de curvatura se corrige con aproximadamente 60 divisiones.

4. Hecha la corrección anterior, disminuir la velocidad de calentamiento a 40 grad/min., la velocidad de la carta a 10 mm/min. y programar hasta 773^oK.
5. Si la línea base tiene más de 5 divisiones de curvatura, repetir del paso 3 al 4.

B) CALIBRACION DE TEMPERATURA.

La calibración de temperatura es necesaria debido a que de esta manera se logra igualar la temperatura que muestra la pantalla indicadora, del panel frontal, con la que verdaderamente tienen los calorímetros. Este desvalance

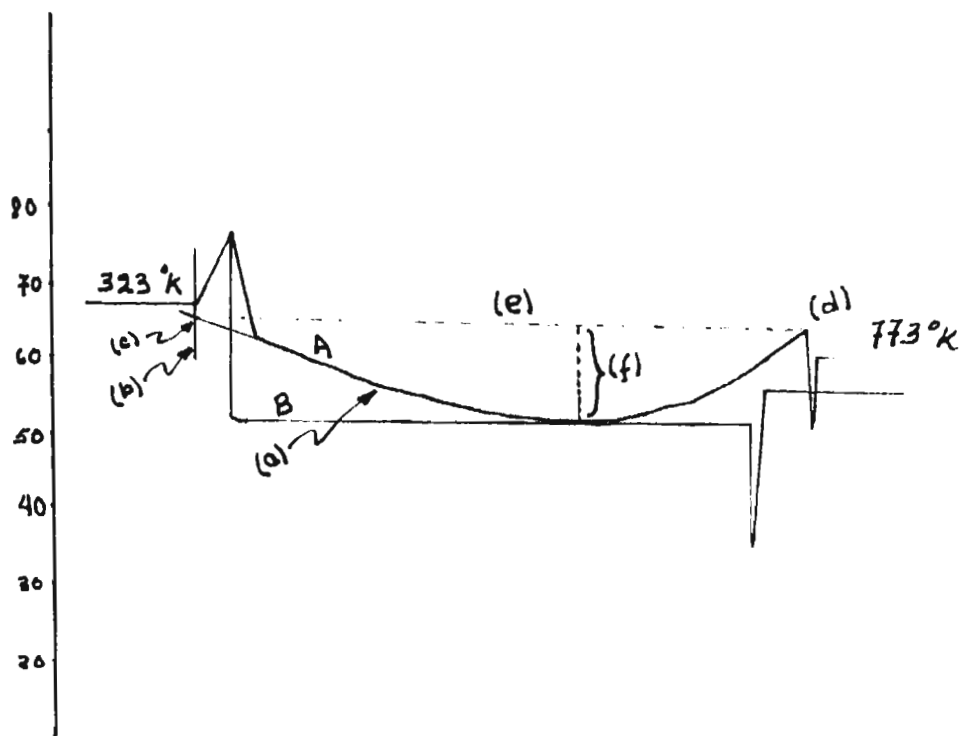


Fig. 12. Construcción típica de una línea base óptima sobre un rango de temperatura de 323°K a 773°K . Curva A, línea base sin calibrar; curva B, línea base calibrada.

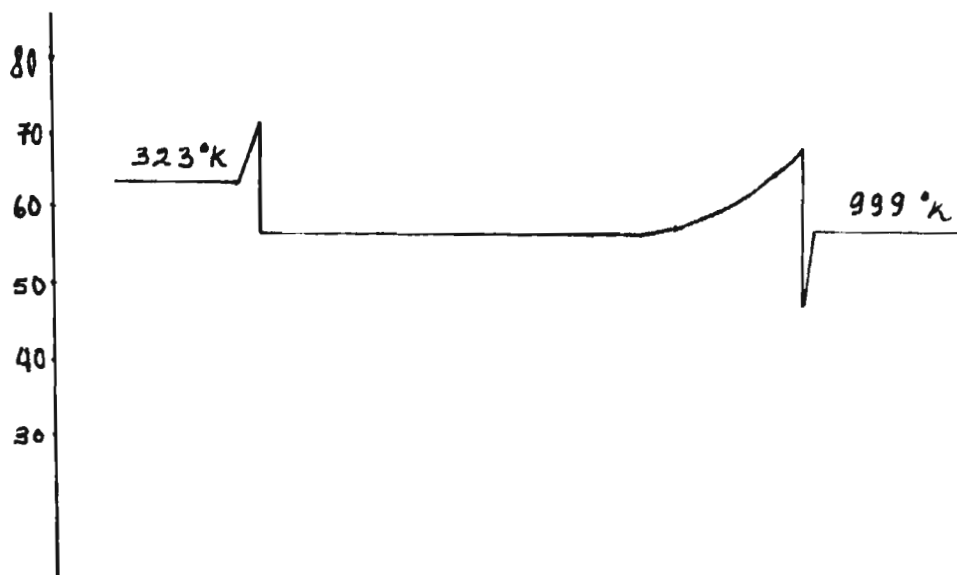


Fig. 13. Línea base para un rango de temperatura de 323°K a 999.9°K . Óptima a 773°K .

ocurre cuando se hace cambio de escala de temperatura o cuando se cambia el gas de purga. La calibración se efectúa con los controles Temperatura cero (T.C.Z.) y Calibrador del rango de temperatura (T.C.R.). colocados en el panel oculto. Se usan como estándares de calibración el indio (p.f. = 429.78°K , $H_t = 6.79$ cal/gr.) y el cromato de potasio (p.f. = 943.7°K , $H_t = 8.50$ cal/gr.).

NOTA: es necesario recordar que cuando la muestra funde arriba de 773°K debe ser encapsulada en cazuelas de oro lo cual implica tambien que hay que cambiar la referencia.

1. Efectúense los siguientes ajustes:

- Límite inferior (L.L.)	350°K
- Límite superior (U.L.)	500°K
- Sensibilidad (R)	5 mcal/seg.
2. Pesar aproximadamente 5 mgr. de indio y encapsularlo en aluminio, usar como referencia una cazuela de oro.
3. Efectuar un barrido de prueba a una velocidad de calentamiento de 40 grad/min., observar la deflección de la pluma en el punto de transición para distribuir el termograma en el papel de la carta. Detener el programa presionando el botón HOLD, enfriar y esperar a que se ilumine la lámpara indicadora (verde).
4. Repetir el barrido a una velocidad de calentamiento de 10 grad/min. y una velocidad de la carta de 240 mm/min. Determinar la temperatura de transición como se muestra en la figura 15. Programar enfriamiento.
5. Sustituir el indio por aproximadamente 6.0 mgr. de cromato de potasio estándar, fijar el límite superior en 999.9, efectuar un barrido de prueba a 80 grad/min. A 800°K , aproximadamente, el programa se detendrá con

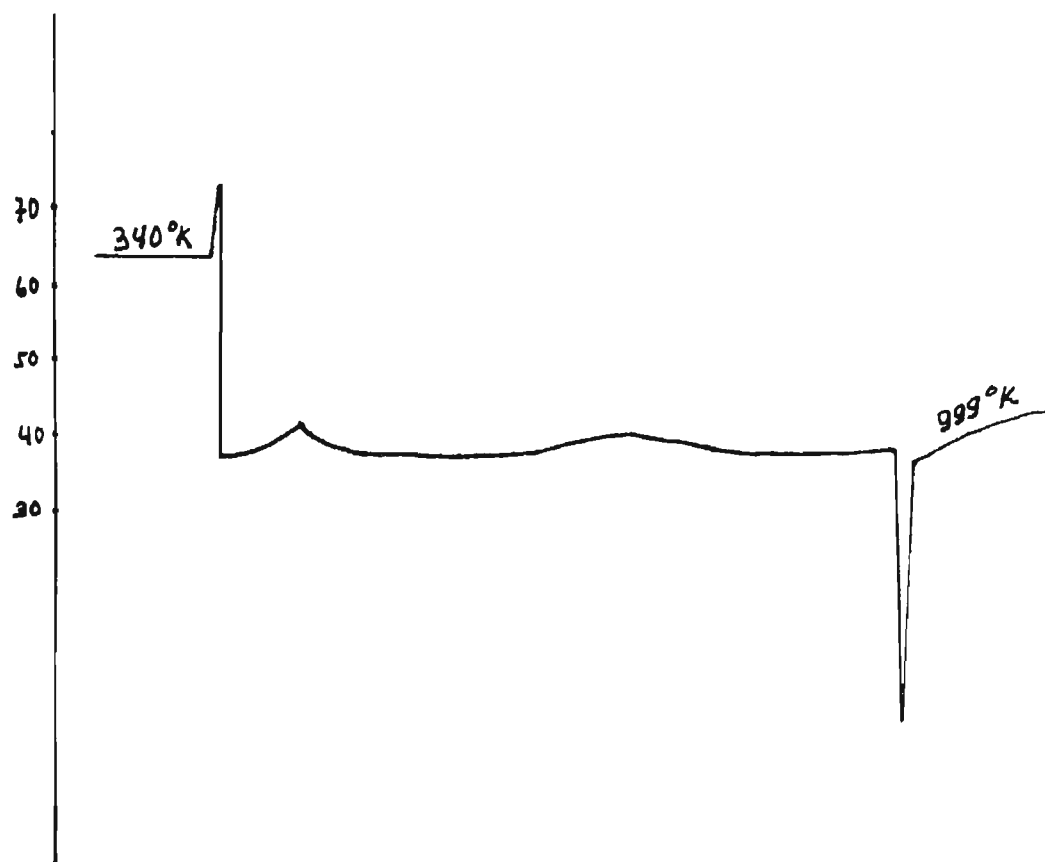


Fig. 14. Linea base óptima para un rango de temperatura de 340 a 999.9°K.

el objeto de introducir un circuito de seguridad por medio del botón Prueba de lámpara (L.T.), presionar y programar nuevamente calentamiento. Observar la deflexión de la pluma.

6. Repetir el barrido a 10 grad/min. y 240 mm/min. de velocidad de la carta. Determinar la temperatura de transición según la fig. 15.
7. Para efectuar la corrección de la temperatura, resolver la siguiente ecuación:

$$\Delta R = R^2 \left[\frac{\Delta T_{\text{ind}} - \Delta T_{\text{act}}}{\Delta T_{\text{act}}} \right] \left[\frac{1}{1000} \right]^1 \quad (27)$$

donde: ΔR = número de divisiones necesarias para calibrar el control del Rango de temperatura (T.C.R.).

R = valor del control Rango de temperatura (T.C.R.).

ΔT_{ind} = diferencia entre las temperaturas de transición experimentales.

ΔT_{act} = diferencia entre las temperaturas de transición teóricas.

Así por ejemplo si el Calibrador del rango de temperatura (T.C.R.) es 850 y el punto de fusión experimental para el indio es 440.4°K y para el cromato de potasio, 975.6°K ; tenemos:

$$\Delta T_{ind} = 975.6 - 440.4 = 535.2$$

$$\Delta T_{act} = 943.7 - 429.8 = 513.9$$

$$\Delta R = (850)^2 \frac{535.2 - 513.9}{513.9} \frac{1}{1000} = 30 \text{ divisiones}$$

como el ΔR es positivo, al valor del Calibrador del rango de temperatura (T.C.R.) se le adiciona el ΔR . Si hubiese sido negativo se resta.

8. Hacer el ajuste del control de calibración del rango de temperatura calculado y repetir los barridos del indio y cromato de potasio. Calcular ΔT_{ind} .
9. Repetir los pasos 4 a 8 hasta que ΔT_{ind} sea 513.9 ± 0.5 .
10. Con el control Calibrador de temperatura cero (T.C.Z.) hacer que la temperatura de transición del cromato de potasio ocurra a la teórica ± 0.5 y la del indio, a la teó

rica ± 0.2 .

NOTA: al rotar una división del control Calibrador de temperatura cero (T.C.Z.) en el sentido de las agujas del reloj, disminuye la temperatura en 0.5°K .

11. Hecha la calibración de la temperatura, todas las temperaturas experimentales de fusión deben estar dentro de 2°K de su valor teórico.

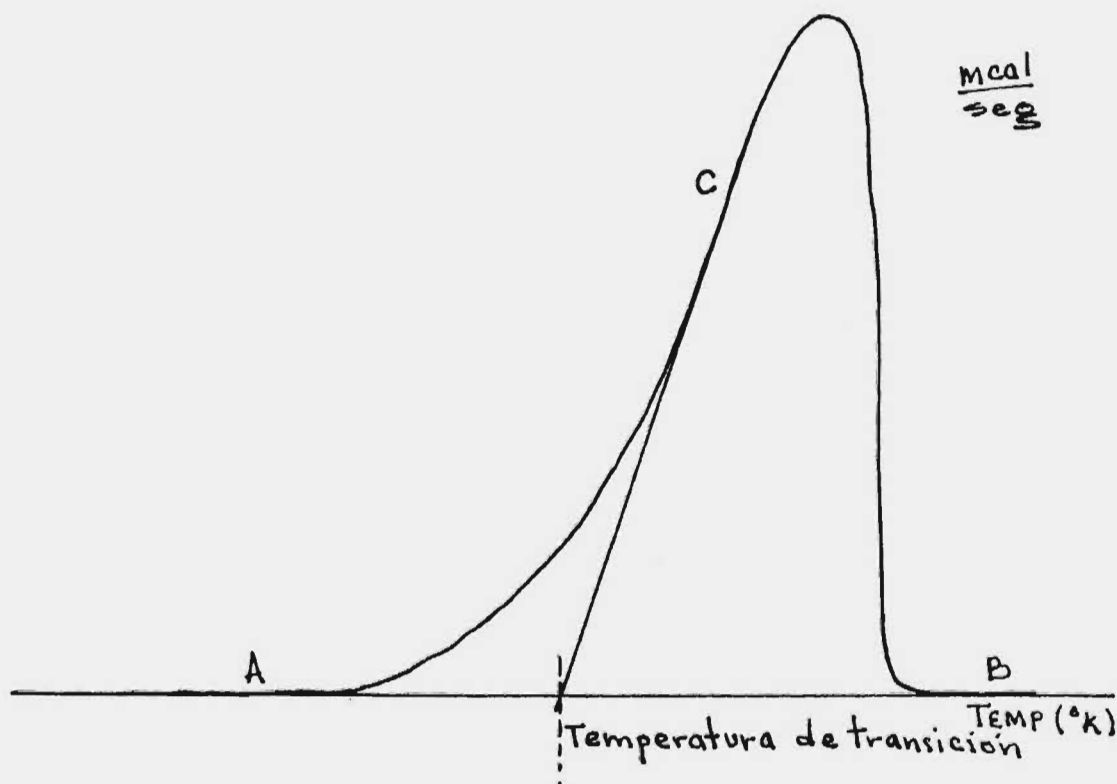


Fig. 15. Determinación de la temperatura de transición. Unir los puntos A y B, trazar una tangente a la curva (c) hasta cortar la recta AB; de este punto tirar una perpendicular a interceptar la abcisa. El punto de intersección es la temperatura de transición.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

A) DESCRIPCION.

Antes de iniciar el análisis de las muestras seleccionadas, se procedió a la calibración del aparato según el orden establecido en las secciones A y B del capítulo anterior. Una vez calibrado el aparato se efectuó un barrido de prueba de las muestras para comparar su punto de fusión con respecto a los valores teóricos, obteniéndose que en tres de ellas - (ácido o-clorobenzóico, ácido m-clorobenzóico y ácido Oxálico), dicho punto difería. Por esta razón fueron sometidas a un proceso de purificación por sublimación.

Hecho lo anterior restaba únicamente determinar la constante de calibración del aparato que viene a ser las veces de un factor de conversión, para ello es importante saber que el área de un pico obtenido con el Calorímetro, es independiente de la temperatura de medición y de la velocidad de barrido. Por lo tanto la calibración será la misma en cualquier punto sobre todo el rango de temperatura, independientemente que el proceso sea un calentamiento, enfriamiento o un trabajo isotérmico. También las variaciones en la velocidad de flujo del gas de purga y la temperatura de la cubierta protectora de los portamuestras, no afectan significativamente la calibración.

Por estas razones se ha comprobado que el área de un pico es directamente proporcional al cambio de energía por unidad de peso, esto es, ΔH en calorías por gramo; al peso de la muestra, W y a la velocidad de la carta S . También es inversamente proporcional al valor del RANGO (R) fijado¹. Por tanto:

1. Manual del aparato de Calorimetría Diferencial de Barrido, p. 3-17.

$$\frac{\Delta H W S}{R} \propto A \quad (28)$$

$$\frac{\Delta H W S}{R} = KA \quad (29)$$

En donde K es la constante de calibración del aparato.

$$K = \frac{\Delta H W S}{A R} \quad (30)$$

Para determinar el valor de K se utilizaron 5.9 mgr. del elemento indio (patrón de calibración) con un valor de R (RANGO) de 5 mcal./seg, una velocidad de calentamiento - (H.R.) de 5 grad/min y una velocidad de la carta(S) de - 240 mm/min; la temperatura de fusión observada fue de -- 429.8°K (el valor teórico es 429.78). Nos restaba determinar el área del termograma (ver termograma N°1) lo cual se efectuó por medio de un planímetro al que también tuvo que determinársele su constante (constante del planímetro). Para ello se graficaron en papel milimetrado, cuatro figuras rectangulares con las siguientes dimensiones:

<u>FIGURA</u>	<u>LARGO(b)</u>	<u>ANCHO(h)</u>	<u>AREA TEORICA(bXh)</u>
1	5 cm	4 cm	20 cm ²
2	4 cm	2 cm	8 cm ²
3	2 cm	2 cm	4 cm ²
4	2 cm	3 cm	6 cm ²

Al barrer estas áreas con el planímetro, se obtuvo lo siguiente:

<u>FIGURA</u>	<u>AREA OBSERVADA</u>
1	200 U ² de planímetro
2	80 U ² de planímetro
3	40 U ² de planímetro
4	60 U ² de planímetro

TERMOGRAMA N: 1

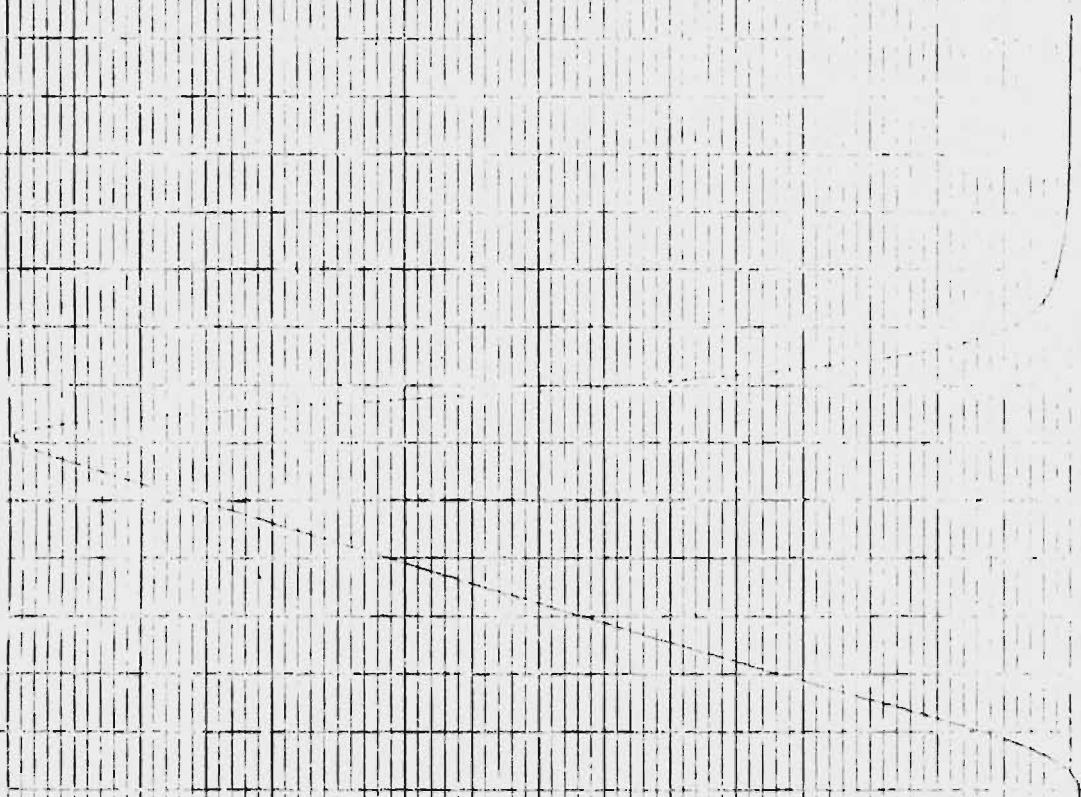
INDIO

$$W = 5.9 \text{ mg}$$

$$R = 5 \frac{\text{mcu}}{\text{seg}}$$

$$H.R = 5 \text{ grad/min}$$

$$S = 2.40 \text{ mm/min}$$



La constante se determinó mediante la siguiente ecuación :

$$(L) = KM \quad (31)$$

donde: (L) = área teórica
 K = constante del planímetro
 M = número de revoluciones de la rueda registradora del planímetro (área observada).

como las figuras son rectangulares, (L) = bxh

Por tanto:

$$bxh = KM \quad (32)$$

$$K = \frac{bxh}{M} \quad (33)$$

Aplicando esta ecuación se obtuvieron los siguientes valores de K:

FIGURA	AREA TEORICA (bxh)	AREA OBSERVADA (A)	K
1	20 cm ²	200 U ²	0.100
2	8 cm ²	80 U ²	0.100
3	4 cm ²	40 U ²	0.100
4	6 cm ²	60 U ²	0.100

$$K_{\text{promedio}} = 0.1 \text{ cm}^2/\text{U}^2 \text{ de planímetro}$$

Habiéndose determinado K del planímetro, se procedió a determinar el área del pico de fusión del indio, resultando un valor de 700 U² de planímetro, el cual mediante el valor de K_{plan.} se transforma en 70.0 cm². Entonces tenemos:

$$A = 70.0 \text{ cm}^2$$

$$W = 5.9 \text{ mgr} = 0.0059 \text{ gr}$$

$$R = 5 \text{ mcal/seg} = 0.005 \text{ cal/seg}$$

$$S = 240 \text{ mm/min} = 0.40 \text{ cm/seg}$$

$$\Delta H_t = 6.79 \text{ cal/gr}$$

Por lo tanto:

$$K = \frac{\Delta H W S}{A R} = \frac{6.79 \text{ cal /gr} \times 0.0059 \text{ gr} \times 0.4 \text{ cm/seg}}{70.0 \text{ cm}^2 \times 0.005 \text{ cal/seg}}$$

$$K = 0.045784 \text{ cm}^{-1}$$

Determinado K, el ΔH de cualquier muestra puede calcularse a partir de la ecuación:

$$\Delta H_t = \frac{K A R}{W S} \quad (34)$$

REACTIVOS UTILIZADOS:

1. Indio Estándar calorimétrico y de temperatura.
Perkin-Elmer parte N° 319-0033
2. Cromato de potasio ... Estándar calorimétrico y de
temperatura. P-E parte N° 319-0037.
3. Acido Benzóico Bodega N° 1 de la Fac. de Quími
ca y Farmacia. U. de El Salvador.
4. Acido o-clorobenzóico Bodega N° 1 de la Fac. de
Qca. y Fcia. U. de El Salvador.
5. Acido m-clorobenzóico Bodega N° 1 de la Fac. de
Qca. y Fcia. U de El Salvador.
6. Acido Oxálico Bodega N° 1 de la Fac. de Qca. y
Fcia. U. de El Salvador.
7. Acido Succínico Bodega N° 1 de la Fac. de Qca. y
Fcia. U. de El Salvador.

MATERIALES

- Desecadores
- Vasos de precipitado de 50 ml

- Vidrios de reloj
- Horno para secar muestras a vacío
- Cazuelas de aluminio para muestra y referencia (P-E. parte N° 219-0041)
- Cazuelas de oro para muestra y referencia (P-E. parte N° 219-0042).
- Instrumentos de presión para preparar las muestras en las cazuelas (P-E. N° 219-0048).
- Balanza electrónica Perkin-Elmer A-2
- Planímetro modelo L-20M.

B) DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS Y CALCULOS

1. Condiciones fijadas para el análisis:

<u>MUESTRA</u>	<u>W</u> (gr)	<u>R</u> (cal/seg)	<u>H.R</u> (grad/min)	<u>S</u> (cm/seg)
Ac. Benzóico	0.004	0.010	10	0.40
Ac. o-clorobenzóico	0.0021	0.005	10	0.40
Ac. m-clorobenzóico	0.003	0.010	10	0.40
Ac. Oxálico	0.0032	0.010	5	0.40
Ac. Succínico	0.0020	0.005	5	0.267

2. Cálculo de la entalpía de transición y de fusión:

Para determinar la entalpía de transición de las muestras analizadas, se utilizó la ecuación (34). Así por ejemplo para el ácido benzóico se tiene

$$K = 0.045784 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_t = 116.92 \text{ cm}^2 \text{ (ver sección 3 de este cap.)}$$

$$R = 0.010 \text{ cal/seg}$$

$$W = 0.004 \text{ gr}$$

$$S = 0.40 \text{ cm/seg}$$

$$\text{Por tanto: } \Delta H_t = \frac{K A R}{W S}$$

$$H_t = \frac{0.045784 \text{ cm}^{-1} \times 116.92 \text{ cm}^2 \times 0.010 \text{ cal/seg}}{0.004 \text{ ge} \times 0.40 \text{ cm/seg}}$$

$$\Delta H_t = 33.457 \text{ cal/gr}$$

Para calcular la entalpía de fusión, sólo se multiplica la entalpía de transición por el peso molecular.

$$\Delta H_f = \Delta H_t \times M_{\text{ac. benzóico}}$$

$$\Delta H_f = 33.45 \text{ cal/gr.} \times 122 \text{ gr/mol}$$

$$\Delta H_f = 4082.12 \text{ cal/mol}$$

de igual forma se procedió para las muestras restantes.

<u>MUESTRA</u>	<u>T_e</u> (°K)	<u>T_r</u> (°K)	<u>ΔH_t</u> (cal/gr)	<u>ΔH_f</u> (cal/mol)
Ac. Benzóico	395.9	395.4	33.457	4082.12
Ac. o-clorobenzóico	412.6	415.0	39.06	6112.89
Ac. m-clorobenzóico	427.0	428.0	36.87	5770.15
Ac. Oxálico	373.7	374.5	52.42	6604.92
Ac. Succínico	457.2	458.0	56.83	6705.94

T_e = temperatura experimental de fusión

T_r = temperatura reportada de fusión¹

3. Areas parciales y su respectiva temperatura, áreas totales:

<u>MUESTRA:</u>	<u>ácido benzóico</u>	<u>ácido o-clorobenzóico</u>	<u>ácido m-clorobenzóico</u>	<u>ácido oxálico</u>	<u>ácido succínico</u>
A ₁ (cm ²)	1.5	2.1	0.7	2.3	1.6
T ₁ (°K)	395.042	409.7	425.0	372.37	454.58

continúa.....

1. Weast, R.C., Handbook of Chemistry and Physics, 57^a edition (Cleveland, Ohio: press, 1976). p. C-81.

A_2 (cm ²)	2.7	4.8	1.9	4.1	4.35
T_2 (°K)	395.25	410.53	425.8	372.76	455.44
A_3 (cm ²)	5.2	10.7	3.85	7.9	10.45
T_3 (°K)	395.852	411.35	426.6	373.16	456.28
A_4 (cm ²)	9.7	22.1	10.87	14.65	22.3
T_4 (°K)	396.283	414.2	427.5	373.58	457.10
A_t (°K)	116.92	136.5	96.65	146.55	132.56

A_t = área total

4. Cálculo del inverso de la fracción fundida (usando ecuaciones de la fig. 5):

<u>MUESTRA</u>	<u>INVERSO DE LA FRACC. FUNDIDA</u>			
	$1/F_1$	$1/F_2$	$1/F_3$	$1/F_4$
Ac. Benzóico	77.95	43.30	22.48	12.05
Ac. o-clorobenzóico	65.00	28.44	12.76	6.18
Ac. m-clorobenzóico	138.07	50.87	25.10	8.89
Ac. Oxálico	63.72	35.74	18.55	10.00
Ac. Succínico	82.85	30.47	12.68	5.94

5. Puntos tomados en la corrección de datos para la linealidad (utilizando ecuación 26):

<u>MUESTRA:</u>	<u>ácido benzóico</u>	<u>ácido o-cloro-benzóico.</u>	<u>ácido m-cloro-benzóico.</u>	<u>ácido oxálico</u>	<u>ácido succínico.</u>
A_1 (cm ²)	2.7	4.8	0.70	2.3	4.35
T_1 (°K)	395.25	410.53	425.0	372.37	455.44
A_2 (cm ²)	5.2	10.7	1.90	4.1	10.45
T_2 (°K)	395.85	411.35	425.8	372.76	456.28
A_3 (cm ²)	9.7	22.1	10.87	14.65	22.30
T_3 (°K)	396.28	412.2	427.5	373.58	457.10
X	1.93	15.22	2.553	4.61	13.78

6. Datos corregidos:

<u>MUESTRA</u>	<u>INVERSO DE LA FRACC. FUNDIDA</u>			
	$1/F_1$	$1/F_2$	$1/F_3$	$1/F_4$
Ac. Benzóico	34.65	25.67	16.67	10.22
Ac. o-clorobenzóico	8.76	7.58	5.85	4.06
Ac. m-clorobenzóico	30.496	22.28	15.49	7.39
Ac. Oxálico	21.87	17.35	12.08	7.85
Ac. Succínico	9.51	8.07	6.04	4.05

7. Cálculo de pureza:

Para poder determinar la pureza es necesario conocer el porcentaje molar de impureza, lo cual se consigue utilizando las ecuaciones (17) y (18). Así por ejemplo para el ácido benzóico tenemos

$$\Delta H_f = 4082.12 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta T_f = 0.067 \text{ }^\circ\text{K (ver gráfico correspondiente)}$$

$$R = 1.98 \text{ cal/mol } \times \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_o = 396.357^\circ\text{K (ver gráfico correspondiente)}$$

$$X_B = \frac{\Delta H_f \Delta T_f}{R T_o^2}$$

$$X_B = \frac{4082.12 \text{ cal/mol} \times 0.067^\circ\text{K}}{1.98 \text{ cal/mol } \text{ }^\circ\text{K} \times (396.357^\circ\text{K})^2}$$

$$X_B = 8.79 \times 10^{-4}$$

$$\% \text{ molar de impureza} = 8.79 \times 10^{-2} \%$$

$$\% \text{ de pureza} = 100 - 8.79 \times 10^{-2} \%$$

% de pureza = 99.91 %

de igual forma se procedió para las muestras restantes.

<u>MUESTRA</u>	$\frac{\Delta T_f}{(^\circ K)}$	$\frac{T_o}{(^\circ K)}$	X_B	<u>% de pureza</u>
Ac. Benzóico	0.067	396.357	8.79×10^{-4}	99.91
Ac. o-clorobenzóico	0.474	413.14	8.58×10^{-3}	99.14
Ac. m-clorobenzóico	0.111	428.35	1.76×10^{-3}	99.82
Ac. Oxálico	0.086	374.265	2.04×10^{-3}	99.80
Ac. Succínico	0.413	457.53	6.68×10^{-3}	99.33

Ac. Benzóico

W = 4.0 mg

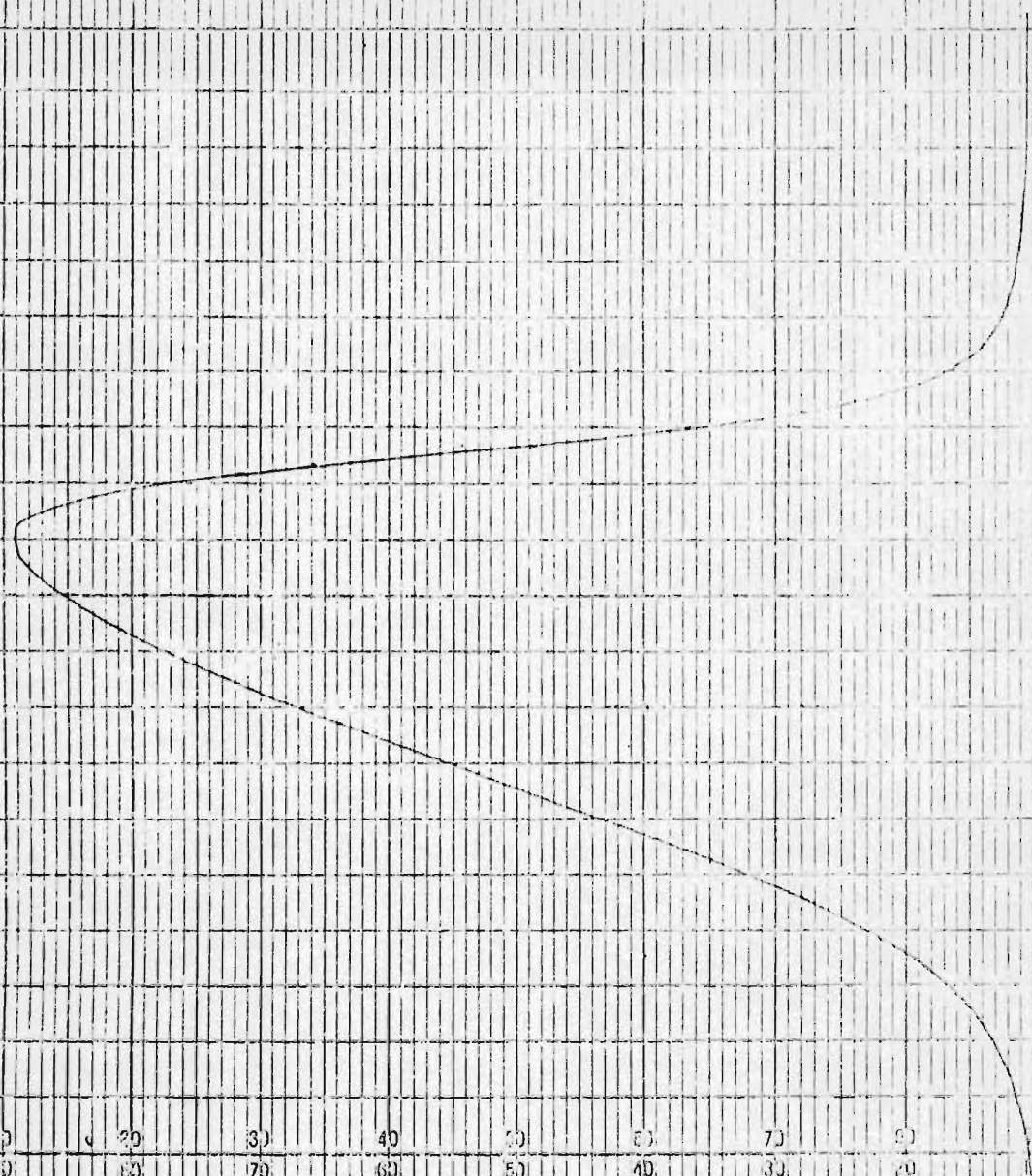
R = 10 mcal/seg

H.R. = 10 grad/min

S = 240 mm

min

TERMOGRAMA N: 2



$T(^{\circ}K)$

390

395

10

40

1/F 80

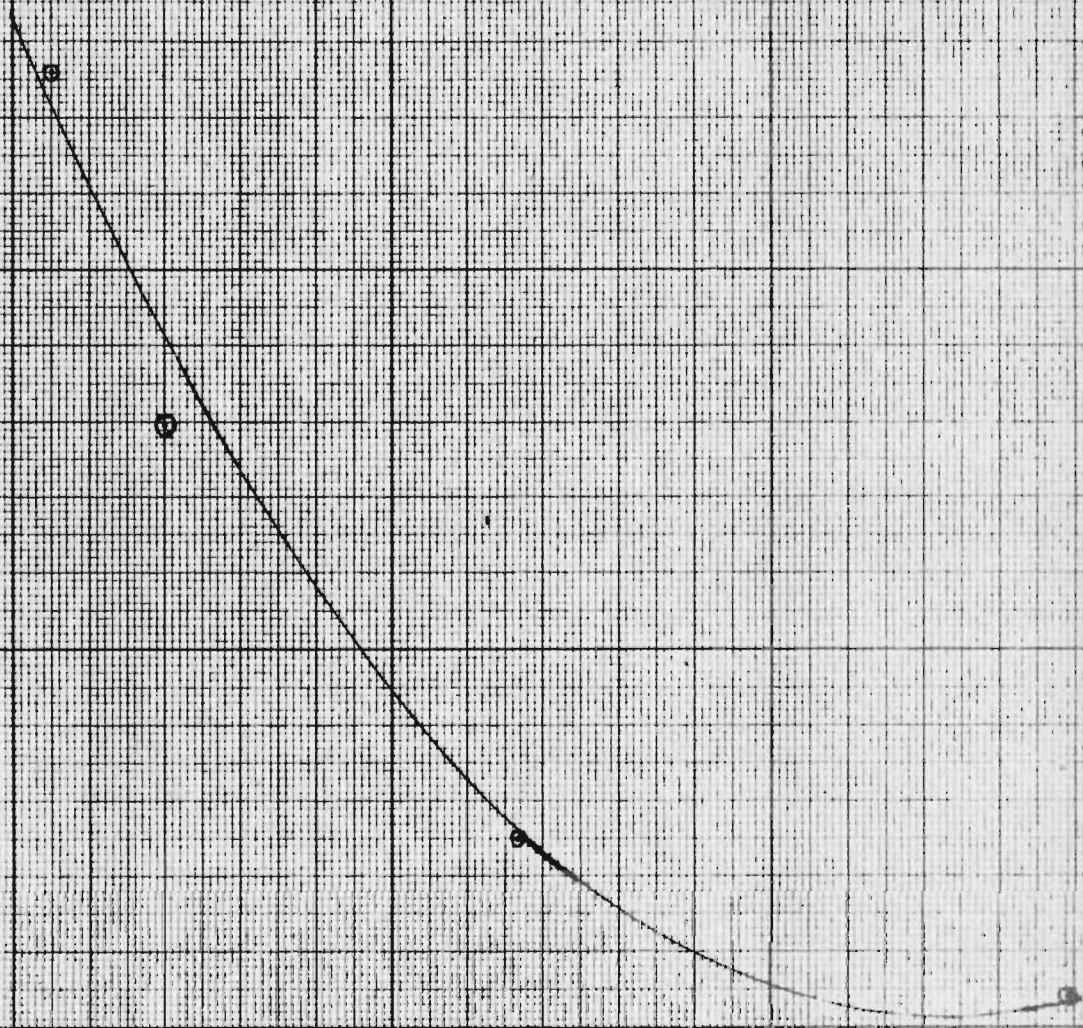
GRÁFICO DE INTERVALOS DE TEMPERATURA (T_i) CONTRA INVERSOS DE FRACCIÓN FUNDIDA (1/F). PARA EL ÁCIDO BENZOÍCO.

5

10

15

20



T(°C)

$$T_0 = 396.352^\circ\text{K}$$

$$\Delta T_f = 0.067$$

394

395

10

15

20

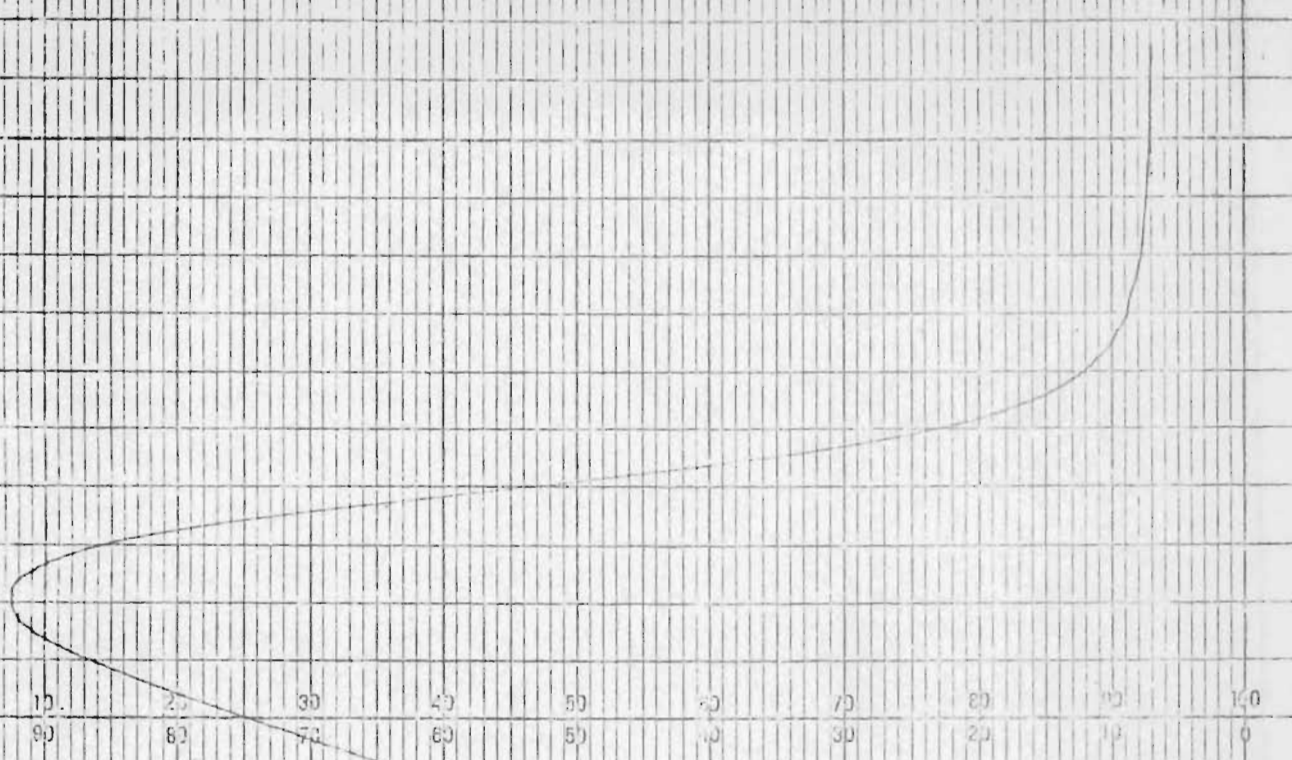
1/F

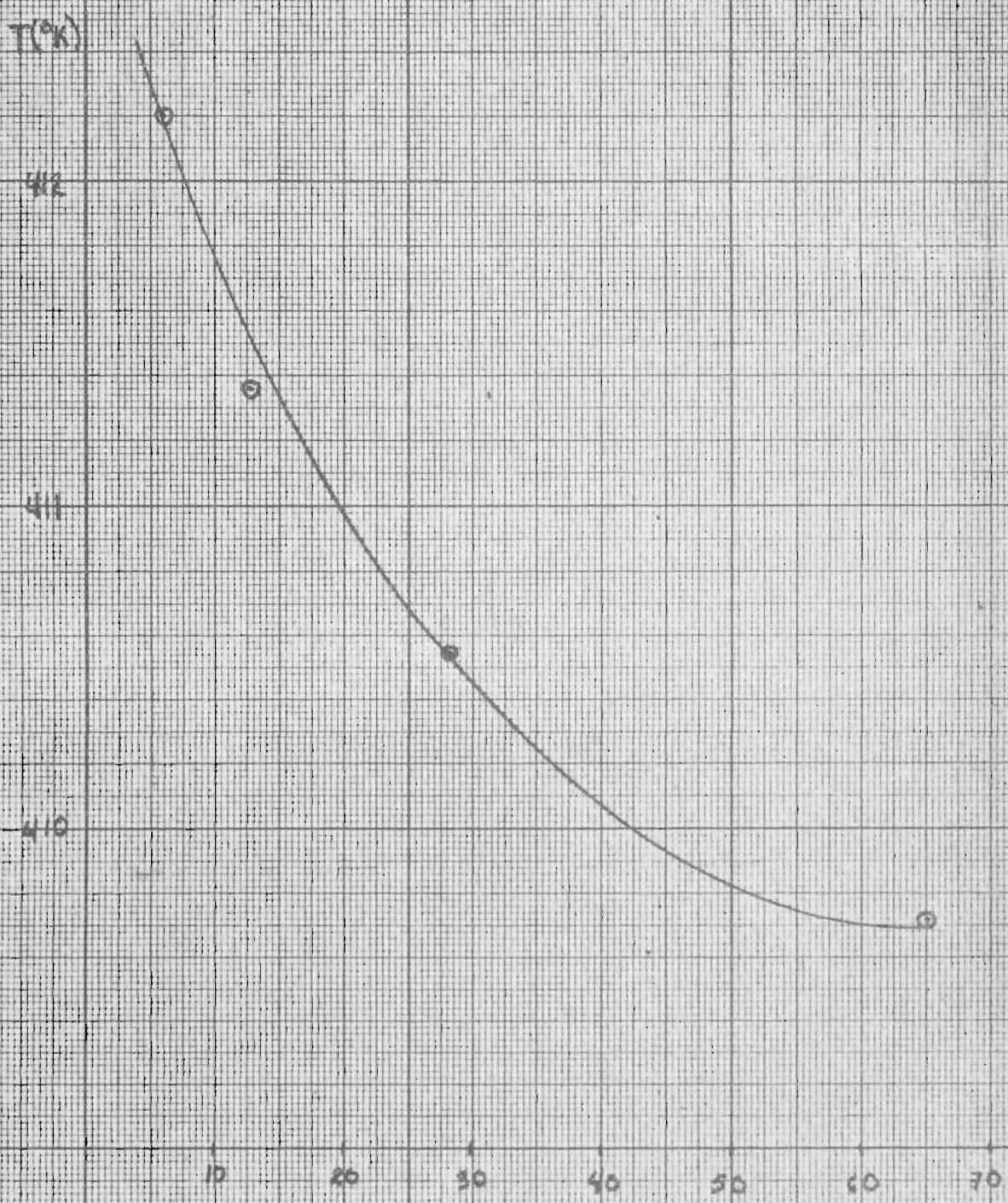
25

CURVA CORREGIDA: ACIDO BENZOICO

TERMOGRAMA N° 3

de D. donde
 2. N
 3. N
 4. N
 5. N
 6. N
 7. N
 8. N
 9. N
 10. N
 11. N
 12. N
 13. N
 14. N
 15. N
 16. N
 17. N
 18. N
 19. N
 20. N
 21. N
 22. N
 23. N
 24. N
 25. N
 26. N
 27. N
 28. N
 29. N
 30. N
 31. N
 32. N
 33. N
 34. N
 35. N
 36. N
 37. N
 38. N
 39. N
 40. N
 41. N
 42. N
 43. N
 44. N
 45. N
 46. N
 47. N
 48. N
 49. N
 50. N
 51. N
 52. N
 53. N
 54. N
 55. N
 56. N
 57. N
 58. N
 59. N
 60. N
 61. N
 62. N
 63. N
 64. N
 65. N
 66. N
 67. N
 68. N
 69. N
 70. N
 71. N
 72. N
 73. N
 74. N
 75. N
 76. N
 77. N
 78. N
 79. N
 80. N
 81. N
 82. N
 83. N
 84. N
 85. N
 86. N
 87. N
 88. N
 89. N
 90. N
 91. N
 92. N
 93. N
 94. N
 95. N
 96. N
 97. N
 98. N
 99. N
 100. N





GRÁFICA DE T_i CONTRA 1/F PARA
EL ÁCIDO O-CLOROBENZOÍCO.

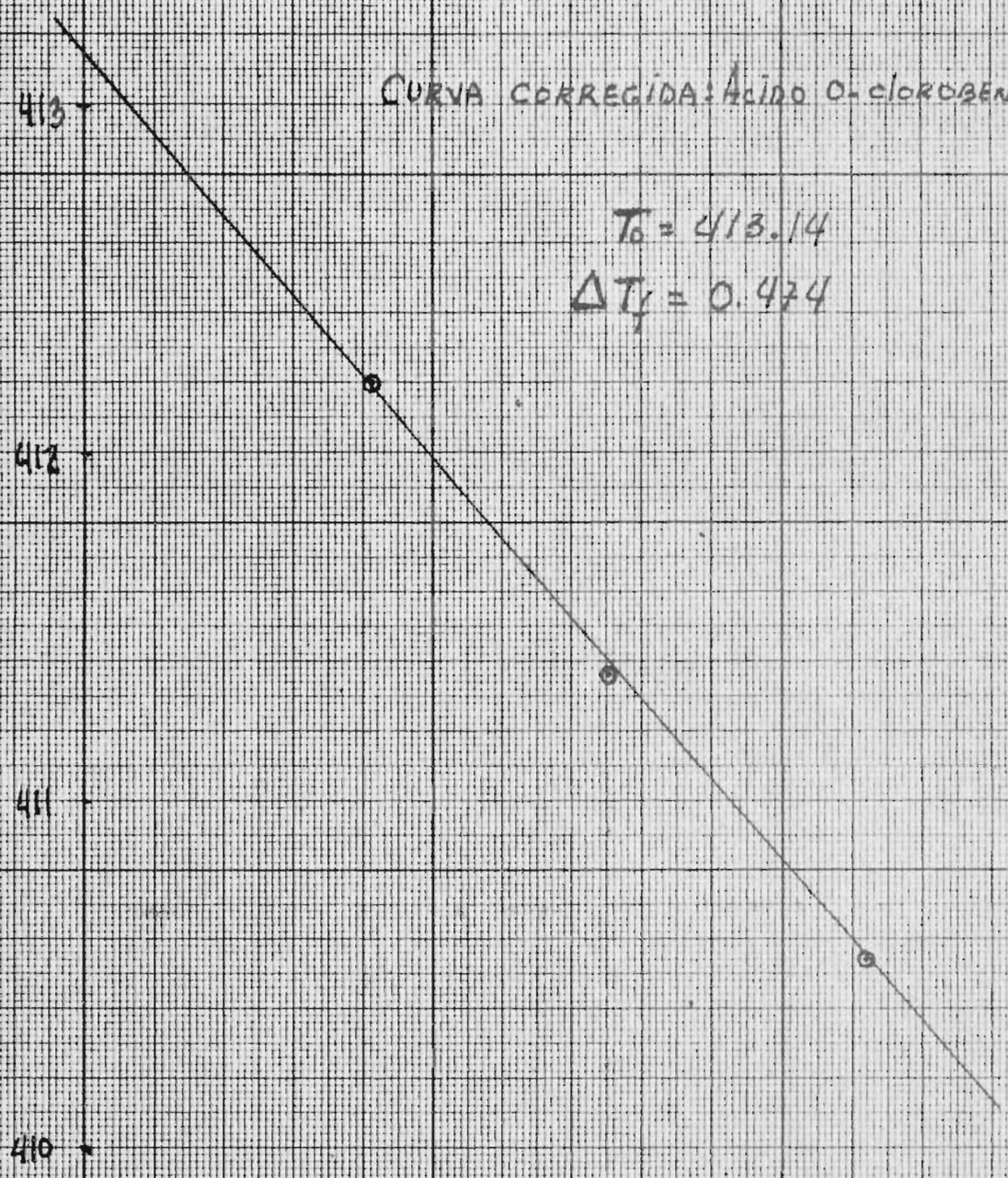
1/F

T(°K)

CURVA CORREGIDA: ÁCIDO O-CLOROBENZOÍCO

$$T_0 = 413.14$$

$$\Delta T_f = 0.474$$



Ac. M. Clorobenzoico

$V_f = 3.0 \text{ mgr}$

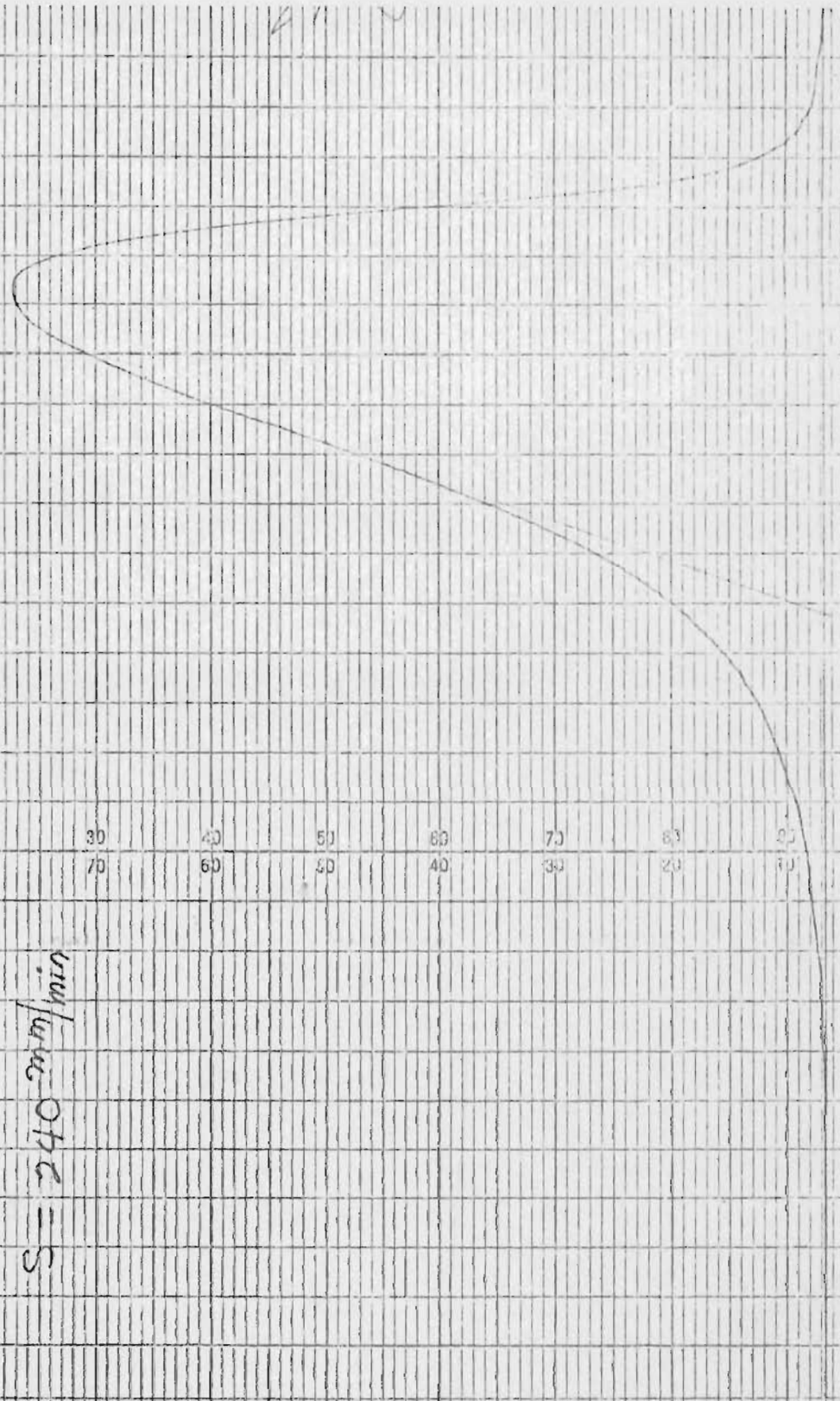
$R = 10 \text{ mcal/seg}$

$H.R. = 10 \text{ grad/min}$

$S = 240 \text{ mm/min}$

TERMOGRAMA N° 4

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100



421

T(°K)

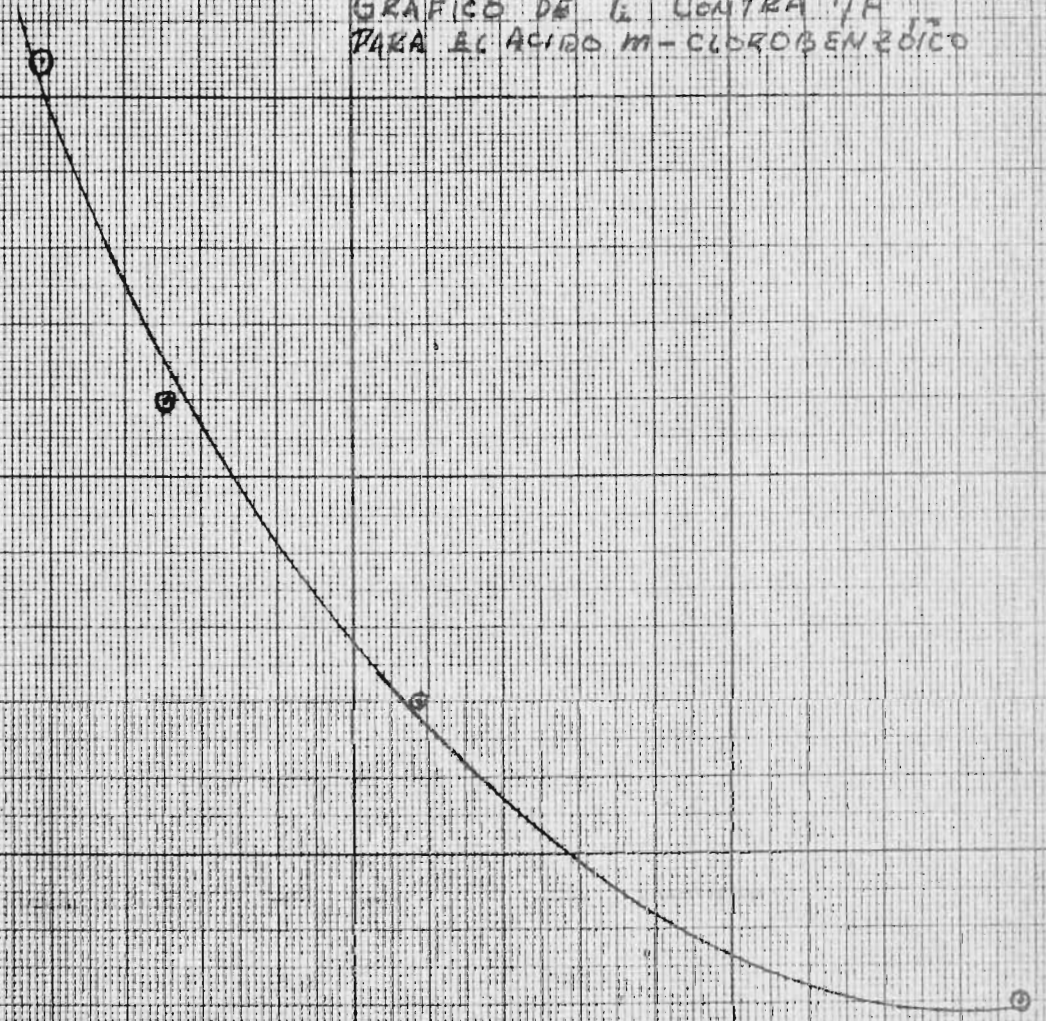
428

427

426

425

GRÁFICO DE T. CONTRA 1/F
PARA EL ACIDO M-CLOROBENZOICO



50

100

1/F

5

10

15

20

T(°K)

CURVA CORREGIDA: ÁCIDO M-CLOROBENZOICO

$$T_0 = 428.35^\circ\text{K}$$

$$\Delta T_f = 0.111^\circ\text{K}$$

428

427

426

425

10

20

30

1/F

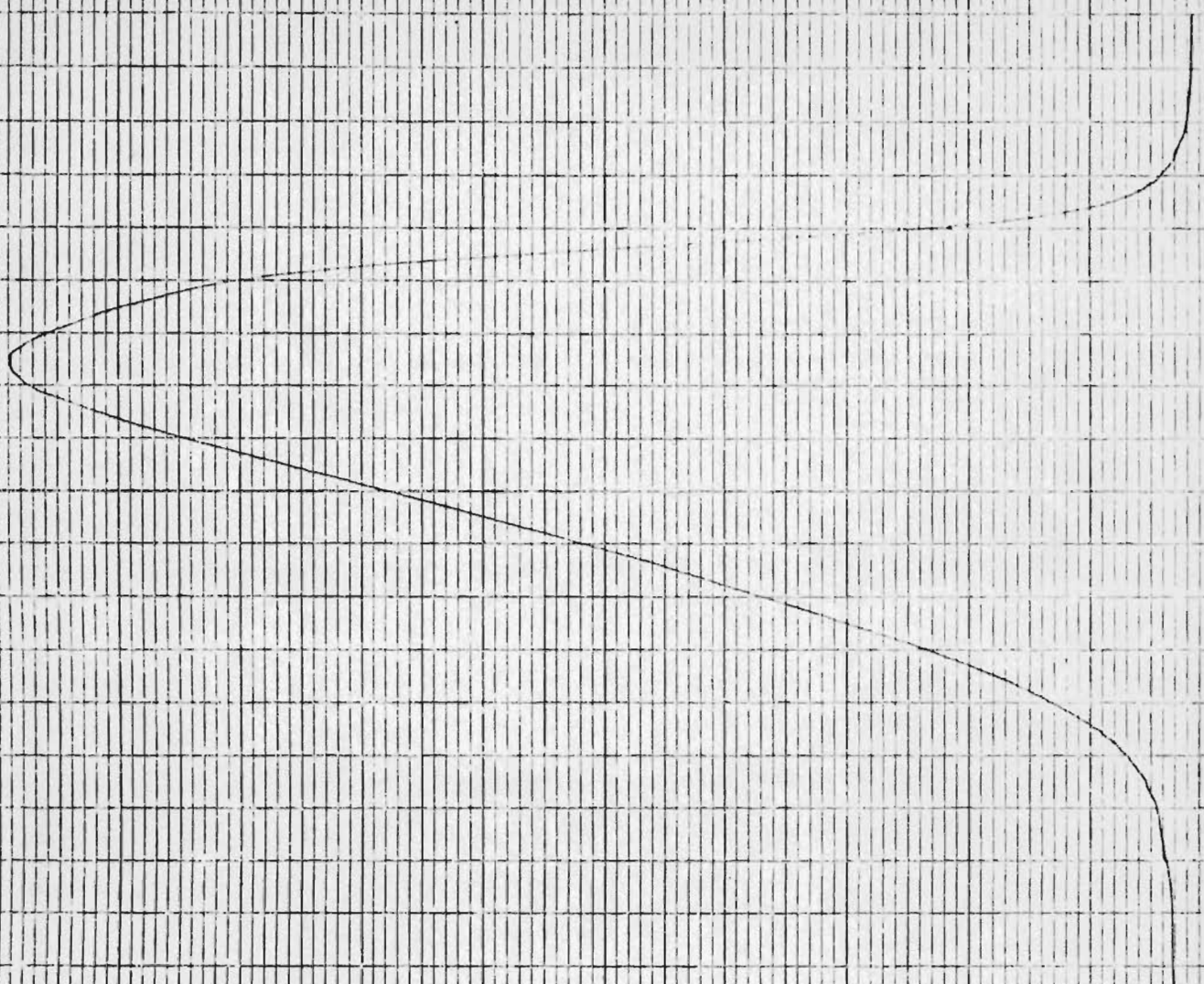
5

10

15

20

100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100



TERMOGRAMA N° 5

W = 3.2 m/s
 H = 10 m
 R = 10 m
 S = 140 m/s
 W = 3.2 m/s
 H = 10 m
 R = 10 m
 S = 140 m/s

$T(^{\circ}K)$

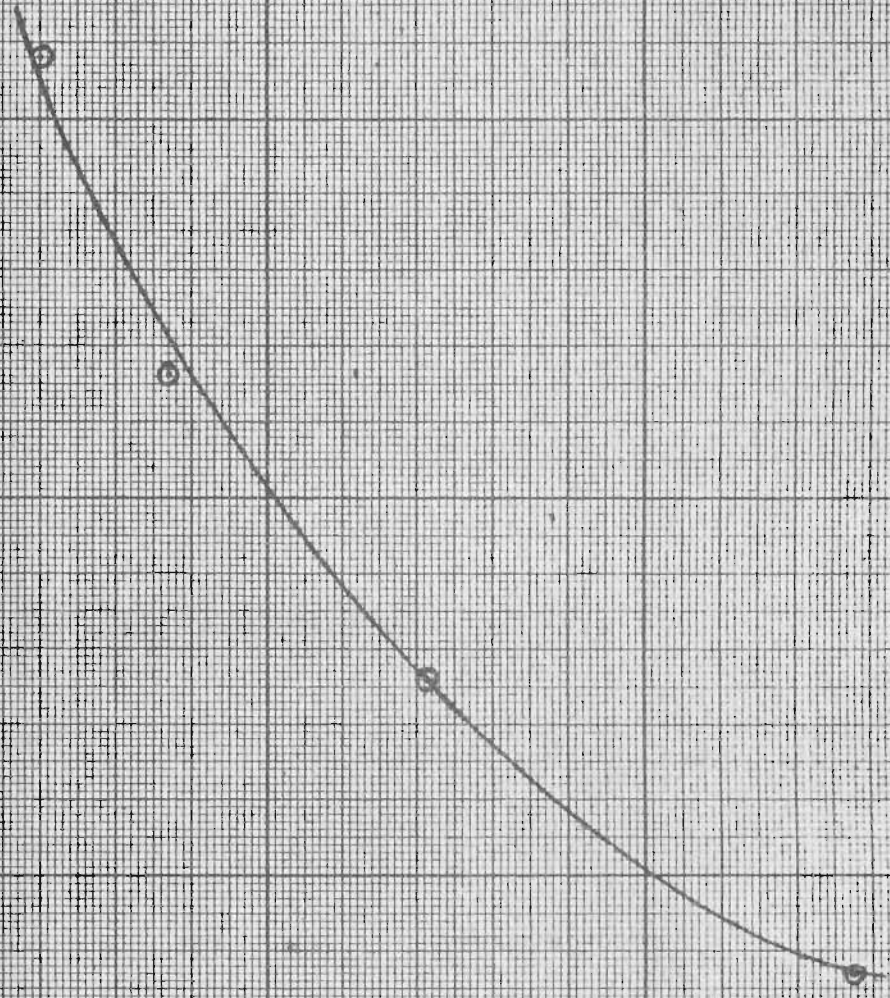
373

332

10 20 30 40 50 60 70

$1/F$

GRAFICO DE T CONTRA $1/F$
PARA EL ACIDO OXALICO.



T(°K)

374

CURVA CORREGIDA: ACIDO OXALICO

$$T_0 = 374.265 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\Delta T_f = 0.086 \text{ } ^\circ\text{K}$$

373

372

10

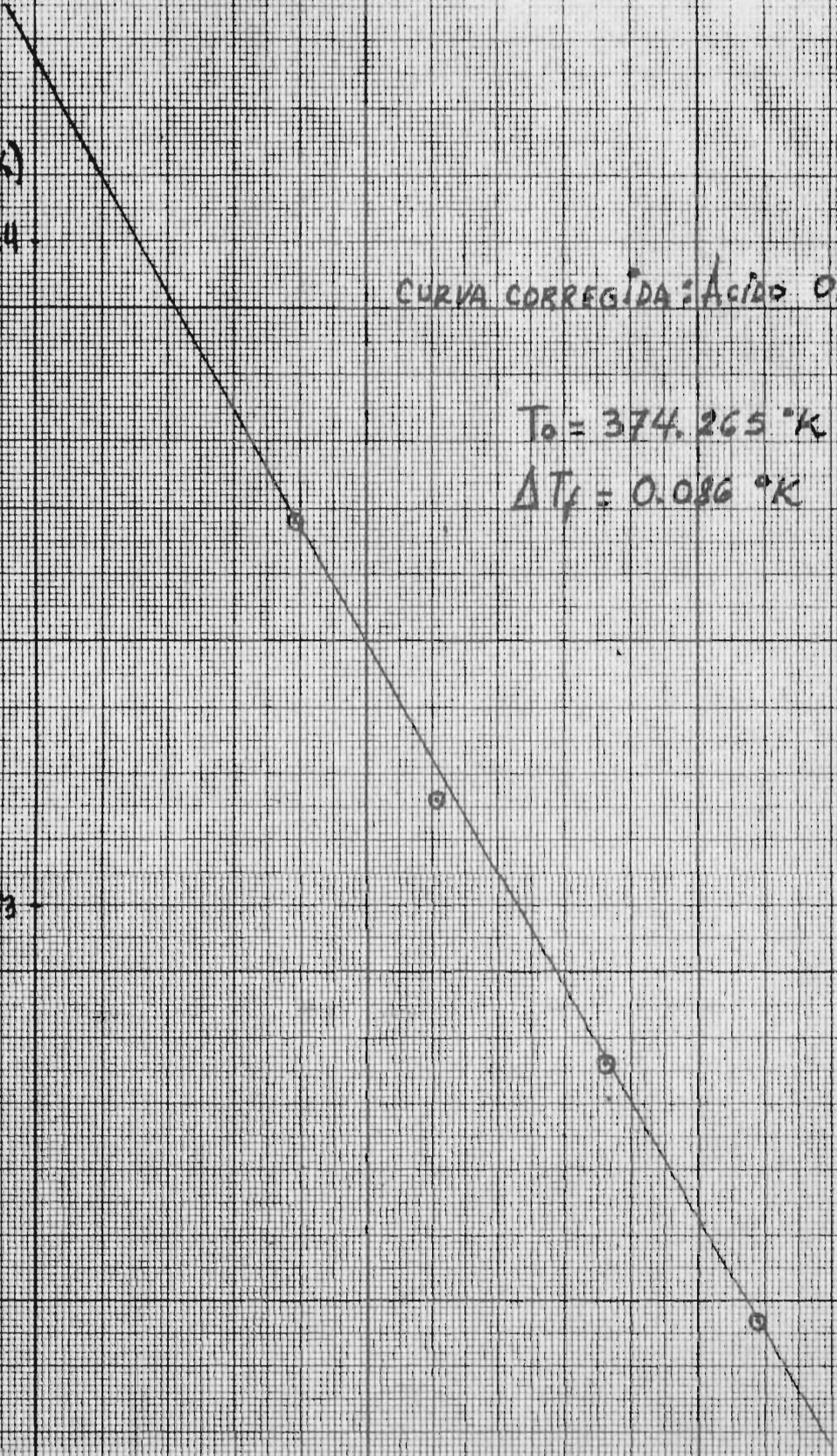
20

1/F

5

10

15



TERMOGRAMA N° 6

Acido Succinico (in sublimar)

M = 2, 0 mg

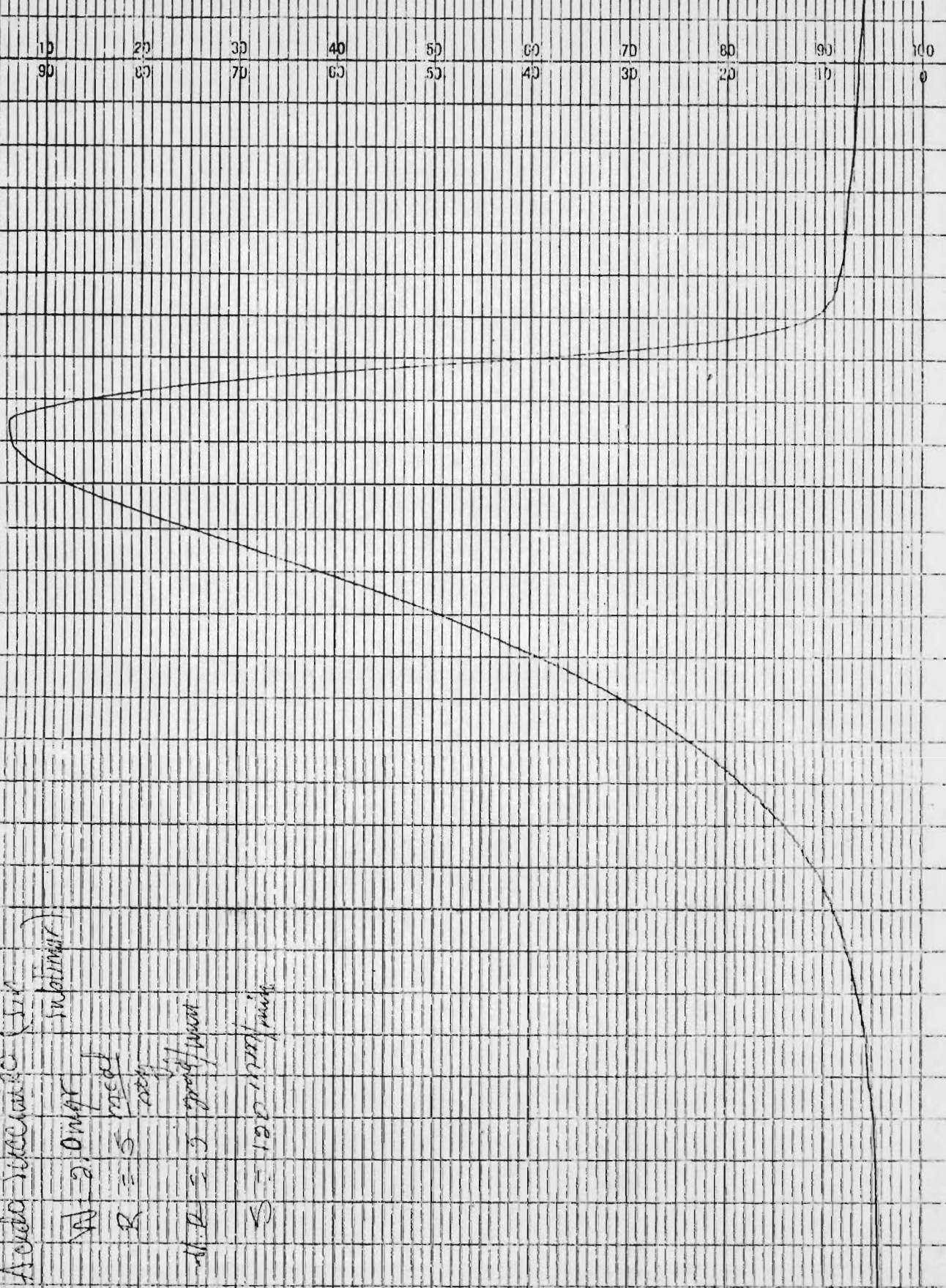
R = 5 mg

M.D. = 5 mg

S = 100 mg

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100



TERMOGRAMA N° 6

1/58

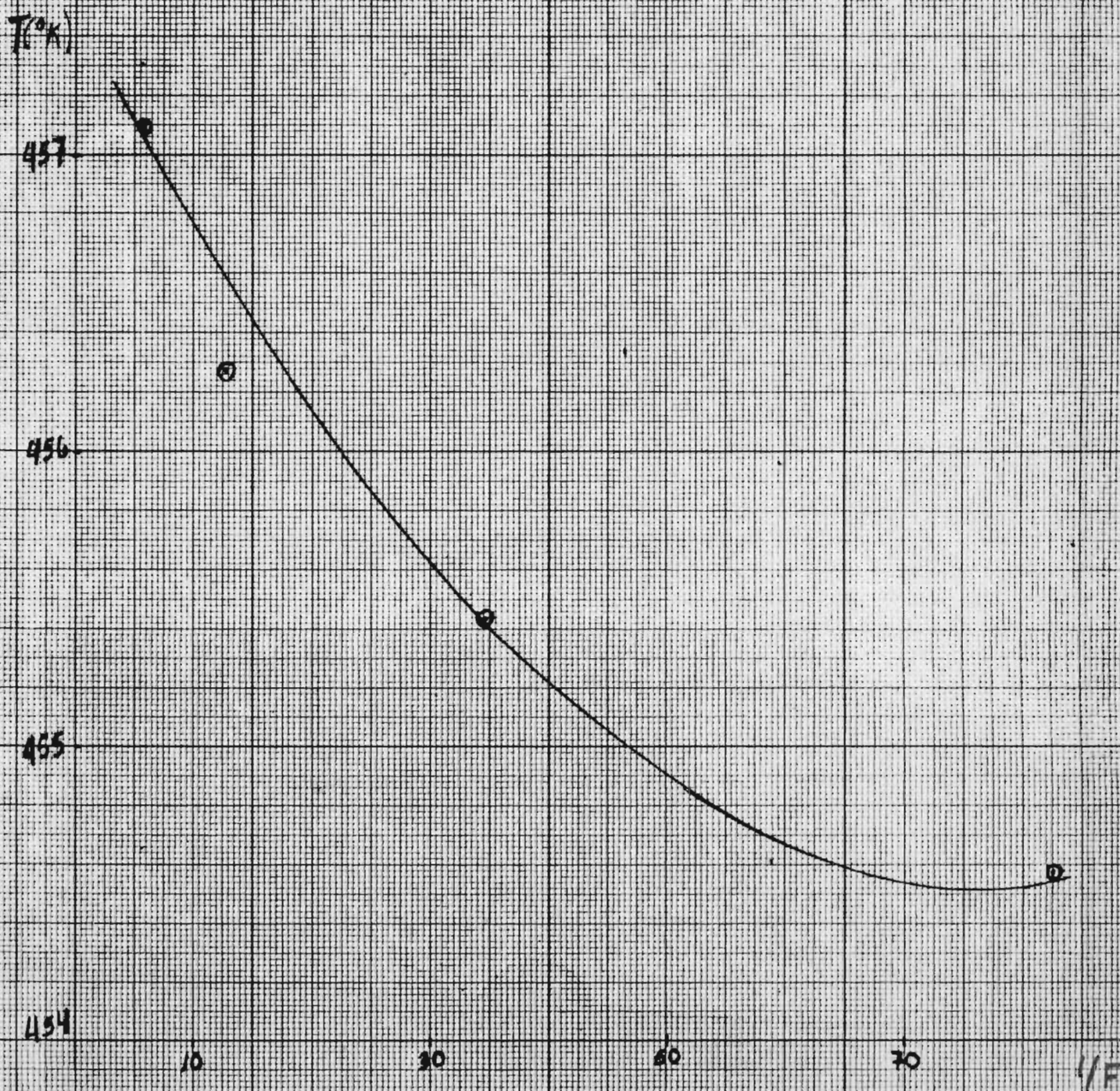


GRÁFICO DE T_i CONTRA 1/F PARA EL ÁCIDO SUCCÍNICO.

T(°K)

458

CURVA CORREGIDA: ACIDO SUCCINICO

$$T_0 = 457.53^\circ\text{K}$$

$$\Delta T_f = 0.413^\circ\text{K}$$

457

456

455

4

6

8

1/F

CAPITULO V

COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

COMENTARIOS.

Se consideró como punto de trabajo la determinación de purzas, debido a que el objeto de este es introducir la Calorimetría Diferencial de Barrido en nuestro medio; una técnica que tiene ya varios siglos de haber nacido y que estos días está siendo iniciada. Se tiene la idea que la determinación de purezas es una de las aplicaciones más sencillas de la técnica, debido a que en la actualidad existen una serie de trabajos bastante sofisticados al respecto. Se abriga la esperanza que en un futuro se puedan efectuar trabajos de esa altura.

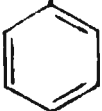
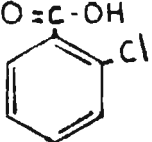
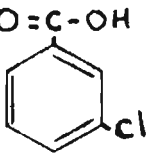
Como puede verse en el presente informe, el aspecto técnico de la disciplina es muy sencillo requiriendose un poco más de trabajo en la teoría sobre el análisis de resultados, aunque esto puede atribuirse a la escases de bibliografía que se ha afrontado y también a algunas partes del equipo utilizado que causaron cierto retraso, como es el caso del planímetro utilizado para la integración de áreas; el cual en principio no quería funcionar adecuadamente. Por otro lado algunas de las muestras seleccionadas tuvieron que ser purificadas por sublimación ya que en un barrido de prueba que se realizó se obtuvieron resultados, en cuanto a punto de fusión, que diferían mucho del valor teórico. A pesar de los inconvenientes presentados, se está satisfecho de los valores obtenidos.

CONCLUSIONES.

Haciendo un análisis de lo que se ha hecho y de lo que se ha obtenido, vemos que para la determinación de purezas es fundamental la determinación de la entalpía de fusión

la cual, como sabemos es una propiedad termodinámica de las sustancias que depende de la estructura química.

Es así como las sustancias seleccionadas fueron escogidas con el objeto de evidenciar la relación entre el H y la estructura, lo cual se muestra a continuación:

<u>MUESTRA</u>	<u>FORMULA DESARROLLADA</u>	<u>PESO MOLECULAR</u>	<u>ΔH_t (cal/gr)</u>
Ac. Benzóico	$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 	122 gr/mol	33.46
Ac. o-clorobenzóico	$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 	156.5 gr/mol	39.06
Ac. m-clorobenzóico	$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 	156.5 gr/mol	36.87
Ac. Oxálico	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ \text{HO}-\text{C} \end{array} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{OH} \end{array} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126 gr/mol	52.42
Ac. Succínico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{HO}-\text{C} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{OH} \end{array}$	118 gr/mol	56.83

Si se compara el calor de transición del ácido benzóico con el del ácido o-clorobenzóico, es de notar que en el segundo hay un incremento, el cual lógicamente puede atribuirse al aumento del peso molecular por la incorporación de un átomo de cloro; lo mismo se observa para el

ácido m-clorobenzóico. Ahora bien si se compara la entalpía de transición del ácido o-clorobenzóico con la del ácido m-clorobenzóico, se observa que la del segundo es menor que la del primero; esto puede deberse al efecto inductivo que ejerce el halógeno colocado en la posición meta.

En cuanto al ácido oxálico y succínico, es evidente que tiene que existir una diferencia en entalpía ya que el peso molecular del primero (sin incluir moléculas de agua), es menor que el del segundo.

Es también importante hacer notar la relación que existe entre el valor de ΔT_f y el porcentaje de pureza (ver cuadro 1). Por otro lado es evidente también la relación existente entre la temperatura de fusión y el grado de pureza (ver cuadro 2).

<u>MUESTRA</u>	<u>ΔT_f</u>	<u>% de pureza</u>
Ac Benzóico	0.067	99.91
Ac. o-clorobenzóico	0.474	99.14
Ac. m-clorobenzóico	0.111	99.82
Ac. Oxálico	0.086	99.80
Ac. Succínico	0.413	99.33

Cuadro 1. Cuadro comparativo entre el ΔT_f y el porcentaje de pureza.

<u>MUESTRA</u>	<u>$T_{obs.}$</u> (°K)	<u>T_{real}</u> (°K)	<u>% de pureza</u>
Ac. Benzóico	395.9	395.4	99.91
Ac o-clorobenzóico	412.6	415.0	99.14
Ac. m-clorobenzóico	427.0	428.0	99.82

continúa....

Ac. Oxálico	373.7	374.5	99.80
Ac. Succínico	457.2	458.0	99.33

Cuadro 2. Cuadro comparativo entre la temperatura de fusión y el porcentaje de pureza.

Finalmente, con los resultados obtenidos podemos concluir que la Calorimetría Diferencial de Barrido es una técnica sencilla pero valiosa, puesto que nos proporciona un dato concreto sobre la pureza de un material. Hacemos notar es to debido a que generalmente en los trabajos de laboratorio, nos conformamos únicamente con determinar el punto de fusión de la sustancia para predecir su pureza; dato este que es arbitrario, subjetivo e impreciso.

B I B L I O G R A F I A

- Departamento de química de la Facultad de Ciencias y Humanidades de la Universidad de El Salvador, Química (revista), (Ciudad Universitaria: Ed. Universitaria, 1976), p. 4-7.
- Lavoisier and Laplace, Sur La Chaleur (1780), en American Laboratory, Recent developments in Cuantitative Thermal Analysis (Enero 1975), p. 9.
- Lopshits, A.M. Cálculo de Áreas de Figuras Orientadas (Méjico: Limusa-Wiley S.A., 1973), p. 51-52.
- Manual del aparato de Calorimetría Diferencial de Barrido, Perkin-Elmer Corp.
- Maron, S.H. and Pruton, C.F., Principles of Physical Chemistry (London: The Macmillan Company, 3^a Edition, 1958), p. 183-185.
- Moelwyn H. Emyr Alum., Physical Chemistry (New York: The Macmillan, 1964), p. 1291.
- O'Neill, J. The Analysis of a Temperature Controlled Scanning Calorimeter, Anal. Chem. 36, 1238 (1964).
- Polanco, O.S., Presiones de Vapor y Calores de Sublimación de Acridina y Fenacina por medio de Evaporación Molecular Restringida (tésis), Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados (Méjico, D.F., 1972), p. 9-18.
- Plato, C. and Glasgow Jr, A.R. Differential Scanning Calorimetry as a general method for determining the purity and Heat of Fusion of high-purity Organic Chemi-

- cals . Application to 95 compounds, Anal. Chem. 36, 1238 (1964).
- Plato, C. Differential Scanning Calorimetry as a general method for determining the purity and Heat of Fusion of high-purity Organic Chemicals. Application to 60 compounds, Anal. Chem. 44, 1531 (1972).
 - Roberts-Austen, W.C., Proc. Instr. Mech. Engrs. 1, 35 (1899) en Gow, T.H. Guide to Modern Methods of Instrumental Analysis (Wiley Interscience, 1972), p. 434.
 - Sondack, D.L., Simple Equation for Linearization of data in Differential Scanning Calorimetric Purity Determinations, Anal. Chem. 44, 888 (1972).
 - Stanb, H. and Derron, W. New method of purity determination by means of Calorimetric Differential Thermal Analysis, Anal. Chem. 46, 128 (1974).
 - Watson, E.S., O'Neill, M.J., Justin, J. and Brenner, N. Anal. Chem. 36 (7) 1233 (1964).
 - Weast, R.C., Handbook of Chemistry and Physics (Cleveland, Ohio: press, 57^a edition 1976), p. C-81.