

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

**Estudio cromatográfico de la
Termodinámica de hidrocarburos
a dilución infinita en
compuestos organoestánnicos**

Trabajo de Tesis presentado por Cecilia B.M. Castells
para optar al grado de Doctor en Ciencias Bioquímicas

1994

A mis Padres.

Dada la brevedad de esta página, sería imposible que pudiese presentar mi agradecimiento expreso a todas aquellas personas que han hecho posible este trabajo. Por eso quisiera que todas ellas se viesen reflejadas en estas líneas.

Mi especial agradecimiento al Dr. Reynaldo Castells, cuya dirección y confianza permanente hicieron posible superar las dificultades que se presentaron a lo largo de estos años.

También quisiera reconocer al Dr. Angel Nardillo por las sugerencias brindadas en incontables oportunidades.

Al Dr. Vicente Rascio por su autorización para efectuar el trabajo en los laboratorios del CIDEPINT, y a mis compañeros del Centro por su colaboración en el trabajo diario.

Una mención especial se merecen todos aquellos compañeros del Laboratorio de Química Orgánica Superior con quienes compartí tantas horas de trabajo, entre otras cosas.

Por último deseo agradecer a la CIC y al CONICET por haber patrocinado este trabajo.

INDICE

CAPITULO I. INTRODUCCION

I.1.	El problema de la predicción de tiempos de retención en Cromatografía Gaseosa	1
I.2.	Aproximaciones ensayadas para abordar el problema	3
I.3.	Posibilidad de aplicar modelos originados en la Termodinámica Estadística	5
I.4.	Ubicación de la Cromatografía Gaseosa entre las técnicas destinadas al estudio de la Termodinámica de mezclas de no-electrolitos	6
I.5.	Objetivos del presente trabajo	7
I.6.	Bibliografía	8

CAPITULO II. EXPERIMENTAL

II.1	Fases estacionarias	10
	- Síntesis de compuestos organoestánnicos	10
	Síntesis de Tetra-n-octilestaño	11
	Síntesis de Cloruro de tri-n-octilestaño	12
	- Caracterización de las sustancias a usar como fases estacionarias	12
	Determinación de Estaño	12
	Determinación de Carbono e Hidrógeno	13
	Determinación de Índice de Refracción	14
	Obtención de espectros IR	14
	Determinación de densidad	14
II.2.	Solutos estudiados	15
II.3.	Columnas cromatográficas	16
	- Preparación del relleno	16
	- Preparación de la columna	16
II.4.	Instrumental cromatográfico	17
II.5.	Determinaciones cromatográficas	18
II.6.	Bibliografía	19

CAPITULO III. RESULTADOS

III.1.	Cálculo de volumen de retención específico	21
III.2.	Coefficientes de actividad	26
III.3.	Propiedades molares parciales de exceso	30
III.4.	Bibliografía	36

CAPITULO IV. DISCUSION

IV.1.	Análisis de las tendencias observadas	38
	- Fases estacionarias de tetra-n-alquilestaño	38
	Entalpías de exceso	43
	Comparación entre TOT y TOTC	45
IV.2.	Orígenes de no idealidad en mezclas de fluidos no polares	50
IV.3.	El modelo de Flory	51
	- Fluidos puros	51
	- Mezclas Binarias	54
IV.4.	Aplicación del modelo de Flory	57
	- Fases estacionarias de tipo R_4Sn	60
	- Comparación de los comportamientos de TOT y de TOTC	67
IV.5.	El modelo de Sanchez y Lacombe	68
	- Fluidos Puros	68
	- Extensión a mezclas	71
IV.6.	Aplicación del modelo de Sanchez y Lacombe	75
	- Parámetros de reducción	75
	- Extensión a mezclas. Comparación con el modelo de Flory	77
	- Posibilidad de predecir coeficientes de actividad	81
IV.7.	Aplicación analítica de resultados	84
	- Predicción de retenciones relativas usando el modelo de Flory	88
	- Calidad predictiva del modelo de Sanchez y Lacombe	91
IV.8.	Bibliografía	92

CAPITULO V. CONCLUSIONES

95

CAPITULO I. INTRODUCCION

I.1. El problema de la predicción de tiempos de retención en cromatografía gaseosa.

La gran difusión alcanzada por la Cromatografía Gaseosa desde su nacimiento en 1952 y su permanencia en un lugar de la mayor importancia entre los métodos analíticos puede atribuirse a un proceso de evolución constante, sustentado por desarrollos propios y por la incorporación inmediata de avances tecnológicos en otras áreas: detectores versátiles y sensibles (TCD, FID, ECD, FPD, etc), columnas capilares metálicas y de vidrio, coprocesadores para control instrumental y procesamiento de datos, sistemas automatizados de inyección, constante evolución del arsenal de fases estacionarias, soportes y adsorbentes, columnas capilares de sílice fundida con vaina polimérica y, en los últimos años, disponibilidad en condiciones de rutina de técnicas hífenadas (GC/MS, GC/IR, GC/AE). Por otro lado, la cromatografía gaseosa tuvo gran influencia sobre el desarrollo de técnicas afines, como cromatografía líquida de alta performance (HPLC) y cromatografía de fluido supercrítico (SFC).

Durante todos estos años, y ante la necesidad de resolver problemas analíticos de índoles muy diversas, los cromatografistas han echado mano a una gran variedad de fases estacionarias y adsorbentes. Lamentablemente los avances en el campo teórico, instrumental y de aplicaciones no han tenido su correlato en un desarrollo de igual magnitud en los métodos de predicción de tiempos de retención, que posibilitara la programación de separaciones sobre la base de propiedades de la fase estacionaria y de los solutos a separar.

Esta deficiencia es compartida por otras técnicas cromatográficas, y en la mayoría de ellas está completamente justificada por la complejidad de los procesos. En el caso de la modalidad más importante de cromatografía líquida, la de fase invertida (RPLC) que emplea rellenos constituidos por cadenas parafínicas (con o sin grupos funcionales terminales) químicamente ligadas a la superficie de esferas de sílice, la distribución de solutos entre fases es un proceso muy complejo en el cual entran en juego fenómenos de partición, de adsorción e hidrofóbicos, todo lo cual dificulta enormemente el tratamiento (1-3). En el caso de cromatografía gas-sólido los antecedentes en el cálculo de constantes de Henry a partir de propiedades moleculares están en general referidos a superficies simples y muy bien caracterizadas, que podrían calificarse de cromatográficamente irreales (4,5). La

adsorción desde soluciones líquidas es aún más complicada, y los cromatografistas han debido apelar a enfoques menos exactos y sofisticados (6-8). Tanto los adsorbentes de uso corriente como los materiales utilizados en RPLC presentan, por otro lado, problemas de reproducibilidad. En SFC todavía se investiga el tipo de tratamiento que debe recibir la fase móvil (9,10).

La situación es más simple en cromatografía de partición gas-líquido, en la que el soluto se distribuye entre una fase gaseosa a presión moderada (de modo que las desviaciones respecto del comportamiento ideal pueden corregirse por aplicación de la ecuación del virial truncada luego del segundo coeficiente) y una solución en un líquido de muy baja volatilidad y características perfectamente definidas y reproducibles (a excepción de algunas fases poliméricas). El desarrollo de la teoría cromatográfica permite predecir cuantitativamente los efectos que modificaciones en algunos parámetros acarrearán sobre la retención (longitud y diámetro de la columna, cantidad de fase estacionaria en columnas rellenas o espesor de película en capilares, área superficial de soporte, caída de presión en la columna, tipo de gas portador, etc) y de forma semicuantitativa los efectos sobre la altura de plato teórico. Se conocen perfectamente las relaciones entre el volumen o tiempo de retención y parámetros termodinámicos del sistema, básicamente el coeficiente de actividad del soluto a dilución infinita en la fase estacionaria y la presión de vapor del soluto puro a la temperatura de la columna o, lo que es equivalente, el coeficiente de partición gas-líquido (11,12). De modo tal que conociendo los valores de estos parámetros para un sistema soluto + fase estacionaria se podrían calcular sin dificultad los volúmenes de retención para cada condición experimental (esto es, si no ocurren complicaciones como adsorción sobre las interfases gas-líquido, o líquido-soporte, simultáneas con la partición gas-líquido). Obviamente, tal como se discutirá más adelante, las dificultades inherentes a la predicción de coeficientes de actividad en mezclas de no electrolitos no es una deficiencia exclusiva de la cromatografía sino una manifestación del escaso desarrollo hasta ahora alcanzado en la interpretación a nivel molecular de las propiedades de mezclas de fluidos.

Ante esta situación el método de aproximación que más se ha usado en la elección de una fase estacionaria frente a un problema analítico nuevo ha sido el de prueba y error; razonamientos del tipo "si la columna X separa a una mezcla de sustancias de tipo A, también separará a una mezcla de sustancias de tipo B, químicamente emparentadas con las de tipo A"; o que una fase estacionaria parafínica será selectiva frente a una mezcla de parafinas, o un poliéster en la resolución de

una mezcla de ésteres de ácidos grasos. Todas versiones cromatográficas del "*similia similibus solvuntur*".

I.2. Aproximaciones ensayadas para abordar el problema.

En un intento por reunir y sistematizar la información se ha publicado una serie de compilaciones, entre las cuales merece mencionarse la de McReynolds (13), con datos de volumen de retención específico e índices de retención de Kováts para 376 solutos en 77 fases estacionarias. Los índices de retención de Kováts (14) expresan la retención de un soluto en una fase estacionaria sobre una escala definida por la retención de las parafinas normales sobre la misma fase. A partir de los índices de Kováts medidos para un reducido grupo de solutos escogidos como representantes de distintas familias Rohrschneider (15) construyó una tabla de constantes de fases estacionarias, luego modificada por McReynolds (16), en la que las fases se ordenan por "polaridad" creciente. Por supuesto el término polaridad no admite una definición precisa ni la tabla tiene otra fundamentación que la observación experimental del comportamiento retentivo manifestado por esos pocos solutos escogidos; de hecho este método de caracterización ha recibido variadas críticas (14). Pero lo concreto es que a la hora de enfocar un problema original, o de cambiar de fase para adelantar o retrasar la elución de uno o más solutos, las constantes de Rohrschneider/McReynolds resultan sumamente útiles.

En estos últimos años se han desarrollado una serie de métodos predictivos que responden a siglas como QSRR (Quantitative Structure Retention Relationships) (17,18) y LSER (Linear Solvation Energy Relationships) (19-23). En cierta medida podría decirse que estos métodos son una consecuencia de la divulgación de una serie de herramientas para el tratamiento de datos (como regresión lineal en variables múltiples, análisis de factores, análisis de componentes principales, métodos taxonómicos, etc), combinada con la disponibilidad comercial de programas que, en muchos casos, pueden ejecutarse en computadoras personales. Los resultados de éste tipo de análisis suelen aparecer expresados en ecuaciones, en general válidas para un único relleno cromatográfico, en las que los logaritmos de los factores de capacidad o los índices de retención de un grupo de solutos se expresan en función de una serie de parámetros de los solutos ("descriptores"). Los descriptores empleados en QSRR son de los tipos más variados, asociados con el tamaño o geometría de las moléculas, o con su estructura electrónica, o con diversos índices topológicos; en realidad una de

las etapas más importantes del estudio es determinar cuáles, dentro de esta pléyade de parámetros, son los descriptores que conducen a la mejor regresión (menor dispersión para un grupo de solutos más numeroso o más diverso). En LSER se usa un número menor de descriptores, designados parámetros solvatocrómicos pues inicialmente se les obtuvo a partir de efectos de solvente sobre los espectros uv/visible de un grupo de indicadores. Citando a uno de los autores más activos en el área, "...puede suponerse que las correlaciones entre cantidades específicas son atribuibles a algunas relaciones fisicoquímicas desconocidas. El disponer de las correlaciones alienta a la identificación de las relaciones existentes detrás de ellas." (18). Una crítica elemental indica que, como métodos predictivos, son muy limitados, pues una ecuación se refiere a un grupo de solutos en un relleno determinado, y que a menos que realmente se llegue a identificar las relaciones subyacentes no aportan nada al conocimiento de los sistemas.

Se ha estudiado la posibilidad de calcular los coeficientes de actividad a dilución infinita empleando el modelo UNIFAC (24), que estima coeficientes de actividad a partir de parámetros característicos de los grupos funcionales que constituyen las moléculas de los componentes de la mezcla. Estos parámetros son de dos tipos: a) parámetros relacionados con el volumen y el área superficial de los grupos, calculados a partir de volúmenes y áreas superficiales de van der Waals; b) parámetros de interacción binaria entre grupos, obtenidos a partir de datos experimentales de equilibrio. La aplicación de parámetros de tipo b) en cromatografía gaseosa resulta inadecuada por dos motivos: primero, en la regresión se usan datos experimentales correspondientes a todo el rango de composiciones, lo que resulta en que la mayor discrepancia entre coeficientes de actividad calculado y experimental para un componente del sistema ocurre a dilución infinita de este componente; y segundo, la base de datos está constituida por mezclas binarias en las que ambos componentes son volátiles, sin marcadas diferencias de densidad, e ignora los efectos de volumen libre. Bastas y colaboradores (25) indican que para 8300 valores de coeficientes de actividad a dilución infinita, la desviación media entre valores experimentales y calculados es del 28%; cuando recalculan los parámetros binarios utilizando solo datos experimentales obtenidos a dilución infinita la desviación media cae al 20%, lo que significa una mejoría sorprendentemente pequeña. Resultados semejantes fueron obtenidos por Park y Carr (26), que encontraron desviaciones individuales de hasta un 185%, y por Roth y Novak (27). Park y Carr (26) también estudiaron el comportamiento del modelo MOSCED (28), que es una extensión de la

teoría de soluciones regulares en la que se hace la clásica aproximación de que el parámetro de solubilidad puede considerarse una sumatoria de contribuciones de los distintos tipos de fuerzas intermoleculares, con resultados igualmente desalentadores.

I.3. Posibilidad de aplicar modelos originados en la Termodinámica Estadística.

Las aproximaciones discutidas dejan mucho que desear como herramientas predictivas y hacen una contribución escasa o nula al desarrollo de una teoría de las propiedades de equilibrio de mezclas líquidas. Ante este estado de cosas la actitud más racional sería dirigir los esfuerzos hacia modelos más sólidos, con fuertes fundamentos mecanoestadísticos. Los modelos de fluidos puros y de mezclas que parten de la idea central de la función de distribución molecular han sido motivo de intensa actividad teórica, y es en este campo que se desarrolla la mayor parte de la investigación moderna de mecánica de fluidos (29-31). Sin embargo las predicciones de la mayoría de estos modelos sólo pueden contrastarse frente al comportamiento de moléculas muy simples, en general de simetría esférica, y en algunos casos sólo es posible la comparación con resultados obtenidos por simulación molecular. Los problemas reales representados por las mezclas de interés cromatográfico caen, por el momento, fuera del campo de acción de estas teorías mecanoestadísticas rigurosas.

Las teorías de perturbación permitieron extender estos resultados a moléculas no esféricas; pero la aplicación de estos métodos a moléculas con núcleos flexibles, como los alcanos (con excepción de los primeros términos) es sumamente problemática (32). Para el estudio de estas moléculas se han desarrollado métodos especiales, que en general han tenido su origen en intentos de interpretar las propiedades termodinámicas de soluciones de polímeros. De entre éstos el más conocido y que se ha manifestado como más exitoso es el modelo de Flory (33). En los últimos años también ha recibido mucha atención el modelo de Sanchez y Lacombe (34). Ambas teorías introducen importantes aproximaciones, lo que las aleja mucho del rigor científico citado en el párrafo anterior. Son sin duda catalogables como teorías semiempíricas, y no es de extrañar que manifiesten deficiencias en la interpretación de resultados experimentales. En este trabajo se hará uso profuso de ambos modelos, y eso no con la vana esperanza de llegar a una interpretación totalmente exitosa de nuestros resultados y poder así predecir con muy escaso margen de error los volúmenes de retención, sino con la mucho más modesta aspiración de aproximarnos un poco más en el

entendimiento de sistemas que por su nivel de complejidad todavía están vedados para teorías estadísticas de mayor rigor.

I.4. Ubicación de la Cromatografía Gaseosa entre las técnicas destinadas al estudio de la Termodinámica de mezclas de no-electrolitos.

Salvo por algunas mediciones colaterales, la inmensa mayoría de la información que se presenta en este trabajo fue obtenida utilizando cromatografía gas-líquido. En consecuencia es pertinente mencionar algunas de las ventajas y limitaciones del método cromatográfico en comparación con las técnicas estáticas empleadas en el estudio de mezclas de líquidos.

1) A través de los métodos estáticos es posible medir energías libres y entalpías de exceso en todo el rango de composiciones; por cromatografía sólo se obtienen resultados en condiciones de dilución infinita de uno de los componentes. Sin embargo este resultado es el dato individual más importante en la caracterización de un sistema pues está totalmente exento de contribuciones derivadas de interacciones entre las moléculas del componente infinitamente diluido (de aquí en adelante: el soluto), y su cálculo por extrapolación a partir de resultados a concentraciones finitas es un proceso con no pocas incertidumbres.

2) En cromatografía es posible con relativamente poco esfuerzo obtener resultados para un grupo numeroso de solutos en una fase estacionaria dada, lo que permite estudiar la influencia de la estructura molecular del soluto sobre las propiedades termodinámicas utilizando una base de datos mucho más voluminosa que la que es posible reunir por aplicación de técnicas estáticas; en general más lentas y trabajosas.

3) Con el simple expediente de cambiar la temperatura de la columna y esperar el tiempo necesario para que el sistema se acomode al nuevo régimen pueden, en cromatografía, medirse en una jornada de trabajo los coeficientes de actividad a varias temperaturas. La regresión de estos resultados en función de temperatura adolece de los mismos defectos que cualquier regresión de energía libre en función de temperatura. En general los coeficientes de actividad están asociados a incertidumbres importantes para este tipo de análisis, y las entalpías de exceso calculadas no pueden competir en calidad con resultados calorimétricos. Esta deficiencia no es patrimonio exclusivo de la cromatografía.

En pocas palabras podría resumirse una conclusión de la mayor importancia en relación con los temas que hasta acá se discutieron:

a. Las bases de la selectividad en cromatografía gas-líquido residen en la termodinámica de los sistemas cromatográficos. En consecuencia los químicos analíticos deben preocuparse por conocer los aspectos de termodinámica formal y también de termodinámica estadística involucrados en el proceso de partición gas-líquido.

b. La cromatografía es una herramienta de considerable poder para el estudio de la termodinámica de mezclas líquidas. En consecuencia los químicos físicos involucrados en el estudio de mezclas deben conocer las posibilidades y limitaciones del método cromatográfico, para lo cual deben adentrarse en el estudio de la teoría cromatográfica y no limitarse a su uso como herramienta analítica.

Reflejo de esta situación es toda la historia de la cromatografía gaseosa, en la que muchos desarrollos de importancia analítica fueron concretados en los laboratorios de Química Física y muchas investigaciones termodinámicas destacadas fueron desarrolladas por investigadores provenientes de la Química Analítica.

I.5. Objetivos del presente trabajo.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento retentivo de hidrocarburos de diversas familias (pero en especial de parafinas normales y ramificadas) en columnas de cromatografía gaseosa que contienen como fases estacionarias compuestos del tipo R_4Sn y SnR_3Cl , donde R es un radical alquílico.

Se consideró que el estudio de estos sistemas era de interés por una serie de razones:

1. Sólo existe un antecedente del uso de un compuesto organoestánnico como fase estacionaria, y fue con un término inferior de la serie (tetra-n-butilestáño) frente a un grupo reducido de solutos (35).

2. Los compuestos alquilestánnicos mencionados son líquidos a temperatura ambiente y su presión de vapor es baja, incluso a temperaturas relativamente elevadas, por lo que sus rangos útiles de temperatura como fases estacionarias son muy amplios.

3. Los compuestos del tipo R_4Sn se comportan como solventes típicamente parafínicos, y la sustitución de grupos alquilo por halógeno da lugar a moléculas con momentos dipolares elevados, lo que en principio plantea la posibilidad de

importantes cambios de selectividad recurriendo a tal sustitución.

4. Si bien existían estudios calorimétricos para sistemas R_4Sn + hidrocarburo, no había antecedentes de determinaciones estáticas o cromatográficas de energías libres de exceso.

5. Por las características de sus componentes, estos sistemas son propicios para la aplicación de los modelos de Flory y de Sanchez y Lacombe. Interesaba realizar un estudio comparativo de las predicciones de ambos modelos, y también una investigación sistemática sobre el efecto de la temperatura sobre los parámetros binarios respectivos.

A lo largo de este trabajo se presentará información experimental acerca de los sistemas constituidos por veintitrés hidrocarburos en tetra-n-pentilestaño; tetra-n-octilestaño; tetra-n-dodecilestaño y cloruro de tri-n-octilestaño a varias temperaturas igualmente espaciadas entre 313.15 y 333.15 K. Los datos serán discutidos dentro del marco de los dos modelos semiempíricos mencionados.

I.6. Bibliografía.

1. C. Horvath, W. Melander y J. Molnár, *J. Chromatogr.* 1976, **125**, 129.
2. C. Horvath, W. Melander y J. Molnár, *Anal. Chem.* 1977, **49**, 142.
3. D. E. Martire y R. E. Boehm, *J. Phys. Chem.* 1983, **87**, 1045.
4. A. V. Kiselev y D. P. Poshkus, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1976, **72**, 95.
5. C. Vidal-Madjar y E. B. Molnar, *J. Phys. Chem.* 1984, **88**, 232.
6. L. R. Snyder, *"Principles of Adsorption Chromatography"*. M. Dekker: New York, 1968.
7. L. R. Snyder y J. J. Kirkland, *"Introduction to Modern Liquid Chromatography"*. Wiley-Interscience: New York, 1979.
8. L. R. Snyder y H. Poppe, *J. Chromatogr.* 1980, **184**, 363.
9. R. E. Boehm y D. E. Martire, *J. Phys. Chem.* 1987, **91**, 2433.
10. M. Roth, *J. Phys. Chem.* 1990, **41**, 4309; 1991, **95**, 8.
11. R. J. Laub y R. L. Pecsok, *"Physicochemical Applications of Gas Chromatography"*. Wiley: New York, 1978.
12. J. R. Conder y C. L. Young, *"Physicochemical Measurements by Gas Chromatography"*. Wiley: New York, 1979.
13. W. O. McReynolds, *"Gas Chromatographic Retention Data"*, 5th ed., Preston Industrial Inc: Niles, Illinois, 1987.

14. C. F. Poole y S. K. Poole, *Chem. Rev.* 1989, **89**, 377.
15. L. Rohrschneider, *Adv. Chromatogr.* 1967, **4**, 333.
16. W. O. McReynolds, *J. Chromatogr. Sci.* 1970, **8**, 685.
17. R. Kaliszan, "*Quantitative Structure-Chromatographic Retention Relationships*". Wiley: New York, 1987.
18. R. Kaliszan, *Anal. Chem.* 1992, **64**, 619A.
19. M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty y W. J. Shvely, *J. Chromatogr.* 1990, **518**, 329.
20. M. H. Abraham, I. Hamerton, J. B. Rose y J. W. Grate, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1991, 1417.
21. J. Li, Y. Zhang, H. Ouyang y P. W. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 9813.
22. J. Li, Y. Zhang y P. W. Carr, *Anal. Chem.* 1992, **64**, 210.
23. J. Li, Y. Zhang y P. W. Carr, *Anal. Chem.* 1993, **65**, 1969.
24. A. Fredeslung, J. Gmehling y P. Rasmussen, "*Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*". Elsevier: Amsterdam, 1977.
25. J. C. Bastas, M. E. Soares y A. G. Medina, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, **27**, 1269.
26. J. H. Park y P. W. Carr, *Anal. Chem.* 1987, **59**, 2596.
27. M. Roth y J. Novak, *J. Chromatogr.* 1983, **258**, 23.
28. E. R. Thomas y C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1984, **23**, 194.
29. T. Reed y K. Gubbins, "*Applied Statistical Mechanics*". McGraw-Hill: New York, 1973.
30. D. A. McQuarrie, "*Statistical Mechanics*". Harper & Row: New York, 1976.
31. K. Lucas, "*Applied Statistical Thermodynamics*". Springer-Verlag: Berlin, 1991.
32. J. S. Rowlinson y F. L. Swinton, "*Liquids and Liquid Mixtures*". Butterworths: London, 1982.
33. P. J. Flory, *Discuss Faraday Soc.* 1970, **49**, 7.
34. I. C. Sanchez y R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.* 1976, **80**, 2352; 2568.
35. C. F. Chien y R. J. Laub, *Bull. Soc. Chim. Beograd* 1983, **48**, 319.

CAPITULO II. EXPERIMENTAL.

II.1. Fases Estacionarias.

Los estudios cromatográficos se efectuaron empleando cuatro sustancias como fases estacionarias: tetra-n-pentilestaño (TAT); tetra-n-octilestaño (TOT); tetra-n-dodecilestaño (TLT) y cloruro de tri-n-octilestaño (TOTC). Dos de ellas fueron adquiridas de firmas comerciales: TAT de Pfaltz and Bauer y TLT de Riedel de Haën. Los dos compuestos restantes fueron sintetizados en el laboratorio.

Síntesis de compuestos organoestánnicos.

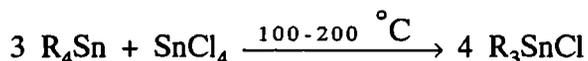
La bibliografía que describe la obtención de compuestos organoestánnicos es muy extensa. Gilman y colaboradores han reunido la información en una publicación en el año 1960 (1). La síntesis de compuestos simétricos, del tipo R_4Sn , en los cuales R es un radical alquílico, se ha llevado a cabo fundamentalmente por dos métodos. Un procedimiento emplea una aleación de estaño y sodio sobre la que se agrega el halogenuro de alquilo correspondiente (método de Wurtz); y el otro, conocido como método de Kocheshkov (2), se basa en la acción de un reactivo de Grignard sobre un halogenuro de estaño (IV), según la reacción



con rendimientos que varían entre el 50 y el 95% (1).

Existe una innumerable cantidad de referencias sobre ambos métodos cuando R es un metilo, etilo o butilo, pero desafortunadamente la obtención de derivados de mayor peso molecular ha sido escasamente descrita (3-5). Del análisis de la información reunida, surge que el método más apropiado para la preparación de un tetraalquilestaño de alto peso molecular, consiste en la síntesis de bromuro de alquilmagnesio, y posteriormente la reacción con cloruro de estaño disuelto en benceno. Las reacciones requieren condiciones anhidras estrictas. Ante un exceso del reactivo de Grignard respecto de la relación estequiométrica se obtienen como subproductos los hidrocarburos R-H y R-R; en cambio en exceso de $SnCl_4$ se forman los derivados halogenados R_xSnCl_{4-x} , difícilmente removibles de la mezcla con el tetraalquilestaño (1).

Para la preparación de derivados R_3SnCl de cadenas más largas el método descrito (4) implica la escisión del tetraalquilestaño correspondiente por medio de $SnCl_4$, según la reacción



obteniéndose buenos rendimientos al respetar la relación estequiométrica y la temperatura correspondiente a la reacción (1).

SINTESIS DE TETRA-N-OCTILESTAÑO.

Se utilizaron los siguientes reactivos:

- 1-bromooctano 99% Aldrich, conservado sobre cloruro de calcio anhidro;
- virutas de magnesio, Aldrich, activadas previamente según la técnica de Huber (6), que consiste en lavarlas consecutivamente con ácido nítrico diluido, agua, etanol, acetona y finalmente éter etílico seco.
- éter etílico, Merck p.a., al cuál se le eliminaron los peróxidos agitándolo con solución de sulfato ferroso, según la técnica descrita por Vogel (7); conservado sobre sodio metálico y bidestilado sobre sodio;
- iodo sublimado;
- cloruro de estaño (IV) anhidro, Aldrich 99%, envasado en recipiente con septum de goma de silicona en atmósfera de nitrógeno;
- benceno, Baker de uso espectrofotométrico, secado sobre tamiz molecular 5A, destilado y conservado sobre sodio.

El reactor consistió en un balón de tres bocas de 300 mL. En la boca central se conectó un agitador de vidrio con cierre de mercurio; en una de las bocas laterales se conectó un refrigerante a espada de 20 cm cuyo extremo superior se conectó a una línea de nitrógeno. En la otra boca se colocó una ampolla de decantación de 100 mL con compensación de presión y en su extremo superior una trampa de sílica gel. Se hizo circular nitrógeno durante una hora previa a la mezcla de reactivos, y durante el desarrollo de las reacciones.

Se colocaron 5.26 g de magnesio en el balón; se adicionó 10 mL de éter y unos cristales de iodo. Desde la ampolla se agregaron 2 mL de bromooctano, calentando suavemente por medio de un baño de silicona y agitando en forma continua. Luego de iniciada la reacción se interrumpió el calentamiento y se adicionó el resto de

bromooctano (36 mL), disueltos en 50 mL de éter, a velocidad controlada por el reflujo. Al concluir el agregado se mantuvo el reflujo durante 20 minutos. La mezcla fue colocada en baño de hielo; en la ampolla de decantación se preparó una solución de 5 mL de SnCl_4 y 40 mL de benceno (relación molar aproximadamente 5:1 entre el reactivo de Grignard y SnCl_4). El agregado de la solución fue lento, con agitación continua, y al cesar el desprendimiento de calor se retiró el hielo y se calentó el sistema durante 5 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$; por último permaneció 12 horas a temperatura ambiente y sin agitación.

La hidrólisis del exceso de bromuro de octilmagnesio se efectuó con solución saturada de cloruro de amonio. Se extrajo la capa orgánica con éter y benceno y se secó con sulfato de magnesio. Por medio de una destilación simple se eliminaron los solventes. El producto obtenido se purificó por destilación al vacío. La fracción cabeza se recogió a $101\text{ }^\circ\text{C}/0.5\text{ Torr}$ y la fracción principal a $190\text{ }^\circ\text{C}/0.5\text{ Torr}$. Se obtuvieron 15.2 g, lo que indica un rendimiento del 63%.

SINTESIS DE CLORURO DE TRI-N-OCTILESTAÑO

Para la síntesis del derivado halogenado se empleó un equipo que consistió en un balón de dos bocas de 100 mL; en una de ellas se conectó un refrigerante y en la otra se colocó un septum de goma.

La reacción se efectuó empleando 7 g del TOT obtenido y purificado anteriormente sobre el que se adicionó 0.5 mL de SnCl_4 anhidro. La mezcla se calentó a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora y luego se llevó la temperatura del baño a $210\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas más. La agitación fue magnética y se mantuvo durante el transcurso de la reacción.

La purificación se realizó por destilación a presión reducida empleando una bomba difusora. Se recogió una primera fracción a $183\text{ }^\circ\text{C}/0.3\text{ Torr}$ y luego se obtuvieron 3.4 g de un líquido amarillo pálido a $202\text{ }^\circ\text{C}/0.3\text{ Torr}$. El rendimiento de esta síntesis fue del 41 %.

Caracterización de las sustancias a usar como fases estacionarias.

DETERMINACION DE ESTAÑO.

La técnica empleada es una modificación de la norma ASTM E 46-83 (8) para cantidades pequeñas de estaño. Consiste en mineralizar una masa dada de muestra que contenga entre 0.1 y 0.3 gramos de estaño, y agregar a la solución límpida HCl concentrado y níquel en trozos. Se calienta una hora para reducir el estaño; luego se

enfria en atmósfera de dióxido de carbono y se titula con solución de iodato de potasio, empleando almidón como indicador del punto final. El reactivo titulante se valoró contra una solución preparada a partir de estaño de alta pureza aplicando idéntica técnica, inmediatamente antes del análisis de la muestra problema.

El método se aplicó en la determinación del porcentaje de estaño de los cuatro solventes. Los resultados obtenidos, promedio de al menos dos determinaciones, se informan en la Tabla II.1. En ningún caso las diferencias con los resultados teóricos superan el 0.3 %.

DETERMINACION DE CARBONO E HIDROGENO.

Una muestra de cada uno de los productos adquiridos (TAT y TLT) se remitió al Laboratorio de Microanálisis de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA (UMYMFOR) para efectuar un análisis elemental sobre las mismas. Los resultados recogidos y los teóricos figuran en la Tabla II.1.

TABLA II.1. Resultados de análisis efectuados sobre las fases estacionarias.

ANALISIS	SOLVENTE			
	TAT	TOT	TLT	TOTC
% Sn experimental	29.37	20.82	14.89	23.96
teórico	29.43	20.76	14.91	24.03
% C experimental	60.06	—	73.17	—
teórico	59.56		72.42	
% H experimental	10.92	—	12.65	—
teórico	10.99		12.66	
n_{20}^D	1.4691	1.4707	1.4716	1.4818
	1.4730 ⁹	1.4709 ¹⁰	1.4736 ⁴	
	1.4720 ¹	1.4691 ³	1.4708 ¹¹	

DETERMINACION DE INDICE DE REFRACCION.

Se empleó un refractómetro tipo Abbe; la cámara se termostató a 20 °C y la fuente de luz fue una lámpara de sodio. Las mediciones registradas para cada solvente figuran en la Tabla II.1. En el caso de los tetraalquilderivados los valores se comparan muy bien con datos recogidos de bibliografía. Para el TOTC no se halló ningún valor que permitiese la comparación.

OBTENCION DE ESPECTROS INFRARROJOS.

Por medio de un espectrofotómetro Perkin Elmer 580 B, se obtuvieron los espectros IR de TOT y de TOTC. El espectro del TOT reprodujo en todos sus detalles al registrado en el catálogo Sadler (13).

El análisis IR del TOTC muestra una banda intensa en 320 cm⁻¹. En la bibliografía no se halló un espectro detallado de este compuesto; sólo existen espectros de los cloruros de tripropil y tri-n-butilestano que muestran bandas intensas en las cercanías de 320 cm⁻¹ (13); también existen diferencias en la intensidad de las bandas a 550 y 1170 cm⁻¹, pero no se observan bandas adicionales.

DETERMINACION DE DENSIDAD.

Para la medición de la densidad del solvente a varias temperaturas se empleó un picnómetro de aproximadamente 3 mL de capacidad, soplado a partir de un tubo de pipeta de 0.2 mL, que se llenaba por medio de una jeringa equipada con una aguja de acero inoxidable de longitud adecuada. El picnómetro se calibró previamente con agua en un intervalo de temperatura entre 20 y 61 °C (cada 2 °C aproximadamente, 23 valores experimentales). Las lecturas de temperatura se efectuaron empleando un termómetro calibrado a 0.01 °C, y la determinación de masa en una balanza analítica a la centésima de mg. Los datos experimentales se ajustaron a un polinomio de tercer grado en temperatura

$$d(t) = a + bt + ct^2 + dt^3 \quad t/^\circ\text{C}$$

En la Tabla II.2 se informan para cada fluido, los coeficientes calculados, la desviación estándar del ajuste, s, el número de pares de valores ajustados, el intervalo de temperatura experimental y el coeficiente de dilatación térmica a 25 °C, α , que en el caso de TOT y de TLT, se comparan bien con datos registrados en bibliografía.

TABLA II.2. Resultados del ajuste de densidad/temperatura de las fases líquidas.

	TAT	TOT	TLT	TOTC
a	1.03341	0.97763	0.94337	1.0757
b x 10 ⁴	-8.665	-7.546	-7.599	-7.659
c x 10 ⁷	+2.593	+0.0904	+13.01	-18.47
d x 10 ⁹	-1.70	+0.6777	-8.92	+12.89
s x 10 ⁵	3.47	3.95	2.74	3.53
n ^o puntos experimentales	22	24	22	22
intervalo de temperatura	19-61 °C	21-60 °C	19-61 °C	20-60 °C
$\alpha \times 10^4$ (25 °C) / K ⁻¹	8.47	7.85	7.69	7.90
$\alpha \times 10^4$ (25 °C), bibliog. / K ⁻¹	—	7.90 ¹²	7.67 ¹¹ 7.75 ¹²	—

II.2. Solutos estudiados.

A continuación se presenta la lista de los solutos empleados consignando su origen y la notación abreviada con que se los designará de aquí en adelante:

n-pentano Merck p. s.	5
n-hexano Mallinckrodt p. a.	6
n-heptano Mallinckrodt p. a.	7
n-octano Carlo Erba r. p.	8
n-nonano Aldrich	9
2-metilpentano Aldrich	2/5
3-metilpentano Aldrich	3/5
2,2-dimetilbutano Aldrich	22/4
2-metilhexano Aldrich	2/6
3-metilhexano Aldrich	3/6
2,3-dimetilpentano Aldrich	23/5
2,4-dimetilpentano Aldrich	24/5
2-metilheptano Aldrich	2/7
4-metilheptano Aldrich	4/7

2,2-dimetilhexano Aldrich	22/6
2,5-dimetilhexano Aldrich	25/6
2,2,4-trimetilpentano Fisher	224/5
2,3,4-trimetilpentano Aldrich	234/5
1-octeno Aldrich	1=8
ciclohexano M & B	c-6
benceno Baker espectrofotométrico	Bz
tolueno Baker p. a.	Tol
etilbenceno D.B.H.	Et-Bz

La pureza de todos ellos es mayor a 99% y se usaron sin purificación previa por ser innecesario para este tipo de estudio.

II.3. Columnas cromatográficas.

Preparación del relleno.

Con el objetivo de prevenir la retención de soluto por adsorción sobre el soporte, se empleó material silanizado (Chromosorb W AW DMCS) de tamaño de malla 60/80. En todos los casos se siguió la técnica sugerida por Purnell (14) sin apelar a un evaporador rotatorio para evitar la fractura del soporte sólido de naturaleza relativamente frágil. En un cristizador se pesó una masa determinada de soporte previamente secado a 150 °C. En un balón de 200 mL se pesó la cantidad adecuada de fase estacionaria y se disolvió en un volumen importante de benceno; la solución se agregó sobre el soporte cubriéndolo totalmente, se agitó suave y esporádicamente la suspensión por medio de una espátula y se eliminó el benceno por evaporación a temperatura ambiente. El secado final se practicó en estufa de vacío a 45 °C. El relleno seco se almacenó en frascos a rosca en un desecador con sílica gel. Los porcentajes de fase estacionaria en cada relleno figuran en la Tabla II.3.

Preparación de la columna.

Se usaron tubos de acero inoxidable con un diámetro externo de 1/4 y de 1/8 de pulgada, y longitudes que oscilaron entre 0.90 y 2.00 metros. Se llenaron haciendo vacío por medio de una bomba conectada a un extremo del tubo, al que previamente se le colocó un tapón de lana de vidrio silanizada; por el otro extremo se introdujo el

TABLA II.3. Dimensiones y características de las columnas.

Número de columna	fase estacionaria	% fase	masa de relleno (g)	diámetro externo (pulgadas)	longitud (cm)
1	TAT	8.665	1.6487	1/8	150
2	TAT	8.665	6.0087	1/4	90
3	TOT	7.577	1.0602	1/8	100
4	TOT	7.577	2.1721	1/8	200
5	TLT	9.242	1.6171	1/8	150
6	TLT	9.242	6.6248	1/4	100
7	TOTC	8.607	1.2397	1/8	90
8	TOTC	8.607	1.9401	1/8	200

relleno a través de un embudo, golpeando suavemente el tubo de manera de compactar el contenido. Finalmente en el otro extremo se colocó otro tapón de lana de vidrio silanizada. La masa de relleno se determinó por diferencia de peso de la columna y del frasco conteniendo el relleno preparado (ver Tabla II.3). Las columnas se enrollaron y luego se estabilizaron haciendo circular nitrógeno, durante siete o más horas a temperatura creciente, hasta 70 °C.

II.4. Instrumental cromatográfico.

Las medidas se realizaron empleando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5880 A equipado con un detector de ionización de llama y una terminal impresora y procesadora de nivel 4. Como gas portador se usó nitrógeno de grado analítico, que se hizo pasar a través de una trampa para humedad (Analabs HGC-145) y de una trampa para oxígeno (Analabs HGC-224), conectadas con el regulador de presión y al controlador de flujo másico del cromatógrafo. Desde allí el gas ingresaba a la cámara de inyección y a la columna analítica montada en el horno del equipo. La cámara de inyección se modificó de modo de acoplar una salida hacia un manómetro de mercurio que permitió medir las presiones de entrada con una precisión de ± 0.5 Torr.

El caudal se midió a la salida del detector empleando un caudalímetro de burbuja, al cual se le adosó un termómetro para medir la temperatura del gas emergente.

El registro de la presión atmosférica se efectuó con un barómetro tipo Fortin, situado en el mismo laboratorio.

II.5. Determinaciones cromatográficas.

Antes de operar cada columna se realizaron experiencias preliminares de las que se obtuvo información para planificar las condiciones más adecuadas para cada soluto. Las variables medidas en cada experimento fueron las que se enumeran:

a. Presión atmosférica y presión a la entrada de la columna a cada temperatura experimental.

b. Caudal de gas portador. Cuando se usa un detector de ionización de llama no es posible medir el caudal a cada temperatura experimental. El cromatógrafo está equipado con un controlador de flujo másico, cuyo funcionamiento fue controlado en experimentos con el detector apagado; se verificó que el aumento en la viscosidad del gas portador al aumentar la temperatura de la columna era compensado por un incremento en la presión medida en la entrada de la columna, de modo tal que el caudal medido en las condiciones del caudalímetro era independiente de la temperatura de la columna. En consecuencia al comenzar y acabar cada jornada de trabajo se medía el caudal con la columna a 40 °C, y se obtenía la media, que llamamos F^0 . A cada temperatura experimental se medía la presión de entrada, P_i , la de salida, P_o , y el caudal a cada temperatura, se obtenía de (15,16):

$$F = F^0 j (T/T_0)(P_o - P_w)/P_o \quad [5.1]$$

donde:

F ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$): es el caudal tiempo promedio a la temperatura de la columna, T ;

j es el factor de corrección debido a la descompresión de la fase gaseosa a la largo de la columna,

$$j = 3/2 \frac{\left((P_i/P_o)^2 - 1 \right)}{\left((P_i/P_o)^3 - 1 \right)} \quad [5.2]$$

T_0 (K): temperatura del caudalímetro

P_w (Torr): presión de vapor del agua a T_0 .

c. Tiempo de retención y tiempo muerto. Los solutos se inyectaron en forma de vapor, en equilibrio con líquido en recipientes de 2 mL cerrados con tapones perforables, empleando jeringas Hamilton serie 700 de 5 y de 10 μL . Según la presión de vapor del soluto se inyectó entre 0.5 y 3 μL (aproximadamente 100 ng de soluto), junto con 1 μL de gas metano, a fin de determinar el tiempo muerto del instrumento (tiempo que tarda en emerger de la columna un soluto no retenido). Simultáneamente con la inyección se disparaba la terminal de registro e impresión; los tiempos se midieron en el máximo del pico a la milésima de minuto. Cada soluto fue inyectado no menos que tres veces a cada temperatura experimental, calculándose el promedio de los tiempos registrados. Todos los picos obtenidos fueron simétricos, indicando que se había alcanzado la condición de dilución infinita.

d. Temperatura. La cámara inyectora se calentó a 80 °C y la cámara de detección a 200 °C. Las temperaturas experimentales fueron cinco, entre 40 y 60 °C para las fases TOT y TOTC; y ocho (en el mismo intervalo) para TAT y TLT. El aumento en el número de datos experimentales significó una ligera disminución en la desviación estándar total al calcular las funciones termodinámicas de las mezclas.

Se empleó al n-heptano como estándar interno, para controlar el posible sangrado de las columnas. La constancia en el volumen de retención del estándar indicó que no hubo pérdida de fase líquida durante el curso de las experiencias.

II.6. Bibliografía.

1. R. K. Ingham, S. D. Rosenberg y H. Gilman, *Chem. Rev.* 1960, **60**, 459.
2. K. A. Kocheshkov, *J. Gen. Chem. (USSR)* 1934, **4**, 1359; *Chem. Abstracts* 1935, **29**, 3650.
3. W. J. Jones, D. P. Evans, T. Gulwell y D. C. Griffiths, *J. Chem. Soc.* **1935**, 39.
4. R. N. Meals, *J. Org. Chem.* 1944, **9**, 211.
5. G. J. M. Van der Kerk y J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.* 1957, **7**, 369.
6. F. S. Huber, *Chemist Analyst* 1952, **41**, 62.
7. Vogel, *"Textbook of Practical Organic Chemistry"*, Longmans: London, 1978, pag. 272 y 273.
8. 1985 Annual Book of ASTM Standards. Section 3, vol 03.05, pag. 173 y 174.
9. Beilteins Handbuch der Organischen Chemie 1920, **4**, 3.

10. W. P. Neumann, *Justus Liebig Ann. Chem.* 1962, **653**, 157.
11. R. Philippe, G. Delmas y M. Couchon, *Can. J. Chem.* 1978, **56**, 370.
12. G. Delmas y N. T. Thanh, *J. Phys. Chem.* 1977, **81**, 1730.
13. Sadtler, Research Laboratories, Inc., 1970, espectro N 180 K.
14. H. Purnell, "*Gas Chromatography*", Wiley : London, 1962, pag. 242 y 243.
15. J. R. Conder y C. L. Young, "*Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*", Wiley: New York, 1979, capítulo 2.
16. R. J. Laub y R. L. Pecsok, "*Physicochemical Applications of Gas Chromatography*", Wiley-Interscience: New York, 1979.

CAPITULO III. RESULTADOS

III.1. Cálculo de volumen de retención específico.

El volumen de retención neto, V_N , se obtiene a partir de las mediciones experimentales haciendo (1,2)

$$V_N = F \times t'_R \quad [1.1]$$

donde F es el caudal corregido (ver capítulo II.5, ecuación [5.1]) y t'_R es el tiempo de retención ajustado (tiempo transcurrido entre la elución de los máximos de los picos de metano y del soluto, ver capítulo II.5).

El volumen de retención específico, V_g , se define como el volumen de retención por gramo de fase estacionaria, reducido a 0 °C. Se le calcula por

$$V_g = \frac{V_N \cdot 273.15}{w_L \cdot T} \quad [1.2]$$

siendo w_L la masa de fase estacionaria contenida en la columna. Los resultados de V_g a todas las temperaturas se informan en las Tablas III.1 a III.4. Los valores son el promedio de entre tres y siete datos independientes, entendiéndose por tales a resultados obtenidos luego de haber interrumpido el funcionamiento de todos los componentes del instrumento; cada dato independiente es el promedio de tres a cinco inyecciones. Para datos independientes obtenidos en una misma columna el coeficiente de variación fue inferior al 0.3 %, pudiendo alcanzar el 0.7 % cuando se comparaban datos obtenidos en columnas de distintas dimensiones. La diferencia en la precisión se atribuye al error en la medición de la masa de fase estacionaria. Janak y colaboradores (3) realizaron un análisis exhaustivo de las contribuciones que los errores en la medición de cada una de las variables independientes hacen al error total, encontrando que la incertidumbre en el conocimiento de la masa de fase estacionaria contenida en la columna puede llegar a constituir hasta el 80 % del coeficiente de variación total en los V_g obtenidos. A conclusiones muy parecidas llegaron Purnell y colaboradores (4).

TABLA III.1. Volúmenes de retención específico (mL/g) en columnas conteniendo TAT como fase estacionaria.

SOLUTO	T / °C									
	40	43	45	48	50	53	55	58	60	
5	69.32	63.00	59.21	54.05	50.86	46.69	44.06	—	—	38.28
6	202.0	180.4	167.7	150.6	140.4	126.6	118.3	—	—	100.3
2/5	146.5	131.7	122.8	110.9	103.8	94.12	88.27	—	—	75.51
3/5	168.6	151.6	141.3	127.3	118.9	107.8	100.9	—	—	86.13
22/4	102.8	93.16	87.39	79.42	74.71	68.18	64.26	—	—	55.51
7	567.3	—	459.7	404.7	373.6	331.2	306.6	274.9	—	253.3
2/6	404.1	—	330.8	292.9	271.3	242.0	224.7	—	—	187.4
3/6	440.2	—	359.1	317.1	294.5	261.7	243.5	—	—	202.9
23/5	417.7	370.7	342.2	304.6	282.4	252.8	234.7	—	—	196.4
24/5	276.5	246.7	228.6	204.4	189.7	170.6	158.8	—	—	133.8
8	1580.	—	1242.	1082.	989.3	864.5	791.9	696.0	—	639.4
2/7	1132.	—	892.2	781.3	715.8	629.4	578.5	511.1	—	471.3
4/7	1137.	—	903.9	790.8	725.2	637.4	585.4	517.3	—	476.7
22/6	712.2	—	574.7	505.4	466.6	413.1	382.0	340.2	—	315.4
25/6	777.2	—	623.7	549.6	505.7	447.7	413.0	367.2	—	339.6
224/5	508.3	—	413.9	368.3	341.4	304.6	282.5	253.2	—	235.6
234/5	942.3	—	756.6	666.2	612.6	542.0	499.8	443.8	—	410.3
9	4439.	—	3383.	2904.	2622.	2256.	2043.	1768.	—	1608.
1=8	1315.	—	1039.	910.5	832.3	730.9	670.4	591.2	—	544.2
c-6	370.5	—	307.1	274.7	255.7	230.0	214.6	194.7	—	181.0
Bz	287.0	257.2	238.9	214.6	200.2	180.7	168.9	—	—	143.1
Tol	857.8	—	694.3	614.3	566.5	503.1	465.4	414.5	—	384.3
Et-Bz	2145.	—	1689.	1473.	1347.	1178.	1079.	949.7	—	873.2

TABLA III.2. Volúmenes de retención específico (mL/g) en columnas conteniendo TOT como fase estacionaria.

SOLUTO	T / °C				
	40	45	50	55	60
5	61.92	53.14	45.60	39.51	34.28
6	179.4	149.6	125.0	105.3	88.88
2/5	129.5	109.1	92.12	78.24	66.84
3/5	150.7	126.4	106.6	90.19	76.91
22/4	90.94	77.41	66.27	57.15	49.41
7	511.4	414.0	336.7	276.6	228.8
2/6	359.0	293.2	241.6	199.7	166.4
3/6	397.7	324.5	266.6	220.5	183.8
23/5	377.8	309.3	255.1	212.1	177.4
24/5	243.1	201.5	167.6	140.2	118.1
8	1446.	1140.	905.1	724.2	584.0
2/7	1002.	795.8	637.3	514.8	419.7
4/7	1017.	809.3	647.3	521.8	424.3
22/6	617.8	498.1	404.9	330.6	272.4
25/6	678.9	547.1	442.7	360.8	296.4
224/5	452.5	370.0	303.8	251.2	209.2
234/5	864.3	694.5	560.8	458.5	376.7
9	4024.	3075.	2371.	1849.	1455.
1=8	1208.	955.0	762.2	613.7	497.9
c-6	344.3	285.6	237.4	198.9	167.7
Bz	274.2	229.1	191.8	161.4	136.8
Tol	844.1	683.1	555.4	455.8	376.4
Et-Bz	2107.	1664.	1323.	1061.	858.3

TABLA III.3. Volúmenes de retención específico (mL/g) en columnas conteniendo TLT como fase estacionaria.

SOLUTO	T / °C									
	43	45	48	50	53	55	58	60		
5	54.96	47.27	43.30	40.80	37.53	35.46	—	30.89		
6	159.2	132.8	119.4	111.5	100.9	94.24	—	79.99		
2/5	113.8	95.88	86.84	81.38	73.94	69.26	—	59.48		
3/5	132.9	112.1	101.4	94.81	86.08	80.66	—	69.01		
22/4	79.08	67.59	61.49	57.99	53.04	49.97	—	43.33		
7	450.6	366.4	324.5	299.3	266.0	245.8	—	203.3		
2/6	313.4	257.3	228.9	211.9	189.6	176.0	—	147.0		
3/6	347.5	284.6	253.2	234.5	209.8	194.6	—	157.1		
23/5	331.2	272.5	242.8	225.3	201.9	187.5	—	157.1		
24/5	211.5	175.6	157.5	146.4	132.0	123.1	—	103.9		
8	1264.	998.4	869.3	793.0	693.7	634.3	554.6	511.4		
2/7	865.5	692.0	606.4	555.2	488.8	448.9	—	365.4		
4/7	887.1	709.0	621.3	568.7	500.5	459.6	—	374.7		
22/6	529.1	430.3	380.3	350.8	311.6	287.8	—	237.8		
25/6	583.4	472.3	416.5	383.2	340.0	313.5	—	258.2		
224/5	388.7	319.9	284.7	263.8	235.7	218.6	—	182.5		
234/5	754.9	609.1	536.7	494.4	437.5	403.0	357.3	331.4		
9	3515.	2689.	2303.	2078.	1792.	1619.	1398.	1272.		
1=8	057.	837.0	731.9	669.9	588.2	539.0	474.4	437.3		
c-6	309.5	257.7	231.4	215.4	194.1	181.1	—	153.1		
Bz	261.7	218.8	197.1	183.8	166.1	155.1	—	131.8		
Tol	798.1	647.5	572.8	527.3	468.2	432.6	—	356.8		
Et-Bz	1955.	1548.	1351.	1234.	1081.	990.0	870.2	800.5		

TABLA III.4. Volúmenes de retención específico (mL/g) en columnas conteniendo TOTC como fase estacionaria.

SOLUTO	T / °C				
	40	45	50	55	60
5	49.00	42.54	36.91	32.37	28.23
6	140.3	118.4	100.2	85.26	72.37
2/5	99.28	84.31	72.30	62.29	53.60
3/5	115.3	97.78	83.74	71.85	61.88
22/4	71.13	61.34	52.99	46.14	40.18
7	394.6	321.7	263.9	217.8	181.6
2/6	271.2	224.3	187.6	157.4	132.6
3/6	307.5	253.1	209.8	175.2	146.9
23/5	291.5	241.6	201.4	168.5	142.0
24/5	184.5	154.1	130.2	110.4	93.76
8	1089.	864.6	691.3	558.6	454.7
4/7	762.8	612.8	498.5	407.5	334.4
22/6	463.5	378.5	312.8	259.3	215.9
25/6	511.2	415.3	341.6	282.2	234.0
224/5	349.3	287.1	237.7	198.4	166.2
234/5	655.6	531.3	438.2	360.4	295.9
9	2990.	2316.	1805.	1422..	1128.
1=8	990.3	788.9	633.4	513.9	419.5
c-6	279.1	233.1	196.4	165.9	141.2
Bz	320.1	266.1	222.7	187.6	158.7
Tol	939.2	757.4	615.2	504.0	415.8
Et-Bz	2288.	1805.	1435.	1153.	932.6

III.2. Coeficientes de actividad.

En cromatografía gas-líquido un soluto (componente 1) se distribuye entre una solución en un solvente no volátil (componente 2) y una fase gaseosa compuesta por vapores del soluto y un gas inerte (componente 3).

El coeficiente de actividad racional del soluto γ_1 , viene expresado por

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{f_1}{x_1 f_1^\circ} \quad [2.1a]$$

donde a_1 y x_1 representan la actividad y la fracción molar en solución, f_1 es la fugacidad en solución, y f_1° es la fugacidad en un estado estándar conveniente. En el estudio de mezclas binarias de no electrolitos resulta práctico utilizar como estado estándar, para ambos componentes, a la sustancia pura a la temperatura de la solución. Esto es, $a_i \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 1$; obviamente, también $\gamma_i \rightarrow 1$ en el límite.

Si se supone que la fase vapor se comporta idealmente la ecuación [2.1a] puede escribirse

$$\gamma_1 = \frac{p_1}{x_1 p_1^\circ} \quad [2.1b]$$

donde p_1 representa la presión parcial de vapor del componente 1 en contacto con la solución y p_1° la presión de vapor de 1 puro a la temperatura de la solución. Un análisis muy simple (referencia 1, capítulo 5) permite demostrar que, siempre bajo la suposición de comportamiento ideal de la fase vapor, los parámetros cromatográficos y los termodinámicos se relacionan por

$$V_g = \frac{273.15 R}{p_1^\circ \gamma_1^\infty M_2} \quad [2.2]$$

donde γ_1^∞ es el coeficiente de actividad del soluto a dilución infinita en la fase estacionaria, M_2 es el peso molecular de esta última y R es la constante de los gases.

La ecuación [2.2] brinda una primera aproximación a la obtención de información termodinámica por cromatografía gaseosa. Sin embargo Cruickshank y colaboradores (5,6) demostraron que incluso suponiendo que el gas portador se comporta idealmente a las temperaturas y presiones usuales en cromatografía, la no idealidad de los vapores del soluto introducen un error no despreciable en el cálculo de γ_1^∞ . Estos autores desarrollaron un análisis basado en las siguientes aproximaciones:

a. que el comportamiento volumétrico de la fase vapor es bien interpretado por la ecuación de estado del virial truncada luego del segundo coeficiente (en condiciones cromatográficas usuales $p < 10$ atm);

b. que el gas portador se disuelve en cantidades despreciables en la fase estacionaria;

c. que el gas portador se comporta idealmente.

Sobre la base de estas suposiciones dedujeron la siguiente expresión:

$$\ln \gamma_1^\infty(0) = \ln \frac{273.15 R}{P_1^\circ M_2 V_g} - (B_{11} - v_1) \frac{P_1^\circ}{R T} + (2 B_{13} - \bar{v}_1^\infty) \frac{P_1^\circ J_3^4}{R T} \quad [2.3]$$

donde:

$\gamma_1^\infty(0)$ es el coeficiente de actividad del soluto infinitamente diluido, a la temperatura T y a presión cero;

v_1 es el volumen molar del soluto a la temperatura T;

\bar{v}_1^∞ es el volumen molar parcial del soluto infinitamente diluido en la fase estacionaria; en razón de la imposibilidad de conocer este valor, usualmente se aproxima $\bar{v}_1^\infty \cong v_1$;

B_{11} es el segundo coeficiente del virial para las interacciones soluto - soluto en fase vapor;

B_{13} es el segundo coeficiente del virial para las interacciones soluto + gas portador;

J_3^4 es una función de las presiones de entrada (P_i) y de salida de la columna (P_o),

$$J_3^4 = 3/4 \left[\frac{(P_i/P_o)^4 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \right] \quad [2.4]$$

Los datos necesarios para efectuar los cálculos fueron obtenidos a partir de las siguientes fuentes:

- presión de vapor del soluto puro, p_1° : se calculó a cada temperatura a partir de la ecuación de Antoine correspondiente,

$$\log p_1^{\circ}(\text{Torr}) = A - B / (t + C)$$

Las constantes, que se han reunido en la Tabla III.5, fueron extraídas de la compilación de Dreisbach (7), cuya fuente original es el Project 44 del American Petroleum Institute (8);

- volumen molar, v_1 : calculado a partir de las ecuaciones densidad - temperatura recogidas de las referencias (9-11);

- coeficientes del virial B_{11} y B_{13} , calculados según la ecuación de estados correspondientes de McGlashan y Potter (12)

$$\frac{B}{V^c} = 0.430 - 0.886 \frac{T^c}{T} - 0.694 \left[\frac{T^c}{T} \right]^2 - 0.0375 (n-1) \left[\frac{T^c}{T} \right]^{4.5}$$

donde V^c y T^c son volumen crítico y temperatura crítica respectivamente, y n es el número de carbonos efectivos. Las constantes críticas para los solutos fueron tomadas de la recopilación de Kudchadker (13); sus valores figuran en la Tabla III.5. Para las mezclas soluto + gas portador fueron aproximadas según la regla de Lorentz,

$$V_{13}^c = 1/8 [(V_{11}^c)^{1/3} + (V_{33}^c)^{1/3}]^3$$

y la regla de combinación de Hudson y McCoubrey (14)

$$T_{13}^c = 128 (T_{11}^c T_{33}^c)^{1/2} \frac{(2I_1 I_3)^{1/2}}{I_1 + I_3} \frac{V_{11}^c V_{33}^c}{[(V_{11}^c)^{1/3} + (V_{33}^c)^{1/3}]^6}$$

donde I_i representa el potencial de ionización de cada molécula; los valores, que se reproducen en la Tabla III.5, fueron tomados de la referencia (15). El número de carbonos efectivos para los componentes puros fue determinado siguiendo las recomendaciones de Guggenheim y Wormald (16). Para mezclas se utilizó

TABLA III.5. Propiedades físicas de los componentes puros.

SOLUTO	A ^a	B ^a	C ^a	V _c ^b	T _c ^c	I ₁ ^d
5	6.85221	1064.630	232.000	304.0	469.6	10.35
6	6.87776	1171.530	224.366	370.0	507.4	10.18
2/5	6.83910	1135.410	226.572	367.0	497.45	10.12
3/5	6.84887	1152.368	227.129	367.0	504.35	10.08
22/4	6.75483	1081.176	229.343	359.0	488.73	10.06
7	6.90240	1268.115	216.900	432.0	540.2	9.90
2/6	6.87318	1236.026	219.545	421.0	530.31	9.80
3/6	6.86764	1240.196	219.223	404.0	535.19	9.80
23/5	6.85382	1238.017	221.823	393.0	537.29	9.70
24/5	6.82621	1192.041	221.634	418.0	519.73	9.85
8	6.92377	1355.126	209.517	492.0	568.76	9.80
2/7	6.91735	1337.468	213.693	488.0	595.57	9.70
4/7	6.90065	1327.661	212.568	476.0	561.67	9.70
22/6	6.83715	1273.594	215.072	478.0	549.80	9.80
25/6	6.85984	1287.274	214.412	482.0	549.99	9.80
224/5	6.81189	1257.840	220.735	468.0	543.89	9.86
234/5	6.85396	1315.084	217.526	461.0	566.34	9.80
9	6.93513	1428.811	201.619	548.0	594.56	9.70
1=8	6.93263	1353.500	212.764	510.0	566.60	9.60
c-6	6.84498	1203.526	222.863	308.0	553.40	9.80
Bz	6.90565	1211.033	220.790	259.0	562.09	9.24
Tol	6.95334	1343.943	219.377	316.0	591.72	8.82
Et-Bz	6.95719	1424.255	213.206	374.0	617.09	8.76
Nitrógeno	—	—	—	90.075	126.10	15.576

a: Constantes de la ecuación de Antoine. b: Volumen crítico; unidades: cm³.mol⁻¹.
c: Temperatura crítica; unidades: K. d: Potencial de ionización; unidades: eV.

$n_{13} = 1/2 (n_1 + n_3)$, con $n_3 = 1$. Los valores obtenidos son prácticamente insensibles al valor de n .

En las Tablas III.6 a III.9 se reunieron los valores promedio de coeficientes de actividad en cada fase a todas las temperaturas experimentales. A partir de las determinaciones independientes se encuentra que los coeficientes de variación $s(\gamma_1^\infty)/\gamma_1^\infty$, son menores o iguales que 0.003, y que sus valores varían poco y aleatoriamente con la temperatura.

III.3. Propiedades molares parciales de exceso.

Las funciones termodinámicas molares parciales de exceso para el soluto se pueden calcular a partir de los coeficientes de actividad utilizando las relaciones:

$$G_1^{E,\infty} = RT \ln \gamma_1^\infty \quad [3.1]$$

$$H_1^{E,\infty} = R \left[\frac{\partial(\ln \gamma_1^\infty)}{\partial(1/T)} \right] \quad [3.2]$$

$$S_1^{E,\infty} = \left[H_1^{E,\infty} - G_1^{E,\infty} \right] / T \quad [3.3]$$

y representan el cambio de energía libre, entalpía o entropía para la transferencia de un mol de soluto desde la solución ideal infinitamente diluída a la solución real infinitamente diluída o, lo que es equivalente, desde el estado puro real al estado puro hipotético obtenido extrapolando a $x_1 = 1$ el comportamiento dentro de la zona de concentraciones en que el sistema obedece a la ley de Henry (17).

La posibilidad de calcular entalpías de exceso significativas utilizando la ecuación [3.2] ha sido motivo de controversias entre cromatografistas. Se trata en realidad de una cuestión que trasciende el campo de la cromatografía, como es la obtención de valores de entalpía a través de la regresión de datos experimentales de energía libre en función de temperatura. Actualmente existen pocas dudas acerca de la superioridad de los resultados calorimétricos, pero en el caso particular de la cromatografía la discusión mantiene vigencia porque los resultados, en caso de ser factible su obtención, estarían referidos a una zona de composiciones no accesibles a los métodos calorimétricos y de la máxima importancia en la caracterización de sistemas binarios.

Regresiones de este tipo son afectadas por dos factores: el uso de un modelo (ecuación de ajuste) adecuado y los errores experimentales, designados en la literatura sajona como "lack of fit" y "pure error", respectivamente (18).

TABLA III.6. Coeficientes de actividad a dilución infinita y $P = 0$ en TAT

SOLUTO	T / °C										H_1^{∞} / J.mol ⁻¹
	40	43	45	48	50	53	55	58	60		
5	0.7308	0.7316	0.7318	0.7321	0.7332	0.7320	0.7328	—	0.7342	-167.	
6	0.7576	0.7586	0.7584	0.7583	0.7580	0.7581	0.7578	—	0.7586	-15.	
2/5	0.7744	0.7744	0.7742	0.7744	0.7753	0.7746	0.7748	—	0.7752	-48.	
3/5	0.7427	0.7419	0.7420	0.7425	0.7426	0.7418	0.7424	—	0.7425	-2.	
22/4	0.7669	0.7673	0.7670	0.7677	0.7671	0.7675	0.7672	—	0.7686	-66.	
7	0.7987	—	0.7956	0.7978	0.7968	0.7972	0.7965	0.7919	0.7969	174.	
2/6	0.8062	—	0.8028	0.8050	0.8044	0.8043	0.8041	0.7986	0.8043	182.	
3/6	0.7913	—	0.7897	0.7898	0.7896	0.7891	0.7887	—	0.7879	171.	
23/5	0.7555	0.7561	0.7558	0.7555	0.7543	0.7542	0.7538	—	0.7537	151.	
24/5	0.8235	0.8210	0.8206	0.8206	0.8211	0.8200	0.8200	—	0.8194	166.	
8	0.8422	—	0.8397	0.8371	0.8360	0.8347	0.8335	0.8324	0.8321	548.	
2/7	0.8401	—	0.8379	0.8360	0.8355	0.8346	0.8343	0.8335	0.8318	396.	
4/7	0.8319	—	0.8288	0.8275	0.8259	0.8250	0.8251	0.8239	0.8237	424.	
22/6	0.8407	—	0.8374	0.8387	0.8361	0.8358	0.8345	0.8331	0.8323	422.	
25/6	0.8510	—	0.8491	0.8470	0.8460	0.8439	0.8436	0.8420	0.8420	498.	
224/5	0.8476	—	0.8470	0.8443	0.8421	0.8412	0.8410	0.8399	0.8394	465.	
234/5	0.7940	—	0.7920	0.7904	0.7897	0.7887	0.7878	0.7867	0.7870	411.	
9	0.8855	—	0.8830	0.8770	0.8754	0.8729	0.8722	0.8697	0.8685	884.	
1=8	0.8371	—	0.8357	0.8307	0.8305	0.8284	0.8283	0.8269	0.8264	591.	
c-6	0.6160	0.6180	0.6121	0.6114	0.6102	0.6087	0.6077	0.6036	0.6062	889.	
Bz	0.8056	0.7982	0.7936	0.7871	0.7822	0.7758	0.7715	0.7667	0.7632	2362.	
Tol	0.8229	—	0.8129	0.8066	0.8033	0.7980	0.7948	0.7908	0.7883	1873.	
Et-Bz	0.9003	—	0.8913	0.8840	0.8795	0.8747	0.8719	0.8661	0.8628	1857.	

TABLA III.7. Coeficientes de actividad a dilución infinita y $P = 0$ en TOT

SOLUTO	T /°C					H_1^{∞} /J.mol ⁻¹
	40	45	50	55	60	
5	0.5754	0.5735	0.5751	0.5748	0.5768	-122.
6	0.5997	0.5978	0.5984	0.5989	0.5995	-18.
2/5	0.6140	0.6113	0.6116	0.6122	0.6140	-20.
3/5	0.5841	0.5827	0.5824	0.5838	0.5844	-46.
22/4	0.6120	0.6101	0.6100	0.6111	0.6120	-25.
7	0.6274	0.6255	0.6260	0.6252	0.6247	155.
2/6	0.6419	0.6391	0.6386	0.6386	0.6386	189.
3/6	0.6179	0.6167	0.6159	0.6158	0.6154	165.
23/5	0.5893	0.5885	0.5881	0.5872	0.5870	173.
24/5	0.6591	0.6562	0.6553	0.6550	0.6556	220.
8	0.6551	0.6512	0.6492	0.6476	0.6467	549.
2/7	0.6657	0.6651	0.6643	0.6636	0.6621	227.
4/7	0.6569	0.6538	0.6535	0.6537	0.6535	184.
22/6	0.6842	0.6820	0.6800	0.6806	0.6801	247.
25/6	0.6886	0.6848	0.6836	0.6830	0.6831	325.
224/5	0.6747	0.6715	0.6707	0.6703	0.6696	297.
234/5	0.6106	0.6089	0.6093	0.6069	0.6062	307.
9	0.6944	0.6904	0.6880	0.6844	0.6822	766.
1=8	0.6449	0.6438	0.6424	0.6408	0.6397	363.
c-6	0.4682	0.4652	0.4643	0.4632	0.4622	524.
Bz	0.5936	0.5828	0.5753	0.5688	0.5621	2320.
Tol	0.5911	0.5848	0.5794	0.5739	0.5691	1648.
Et-Bz	0.6489	0.6407	0.6342	0.6276	0.6215	1856.

TABLA III.8. Coeficientes de actividad a dilución infinita y $P = 0$ en TLT

SOLUTO	T / °C										$H_1^{c,\infty}$ / J.mol ⁻¹
	40	43	45	48	50	53	55	58	60		
5	0.4670	0.4649	0.4644	0.4630	0.4631	0.4614	0.4613	—	0.4611	557.	
6	0.4871	0.4861	0.4850	0.4844	0.4835	0.4820	0.4821	—	0.4817	522.	
2/5	0.5040	0.5028	0.5017	0.5001	0.4992	0.4980	0.4986	—	0.4966	648.	
3/5	0.4772	0.4747	0.4737	0.4724	0.4720	0.4706	0.4706	—	0.4695	676.	
22/4	0.5054	0.5048	0.5024	0.5023	0.5007	0.4998	0.4999	—	0.4988	604.	
7	0.5096	0.5072	0.5060	0.5044	0.5042	0.5032	0.5035	—	0.5032	533.	
2/6	0.5276	0.5261	0.5241	0.5231	0.5228	0.5222	0.5212	—	0.5204	583.	
3/6	0.5071	0.5055	0.5042	0.5029	0.5022	0.5004	0.5004	—	0.5006	666.	
23/5	0.4842	0.4828	0.4814	0.4805	0.4798	0.4784	0.4786	—	0.4776	607.	
24/5	0.5445	0.5431	0.5410	0.5401	0.5390	0.5377	0.5377	—	0.5364	681.	
8	0.5352	—	0.5307	0.5287	0.5285	0.5273	0.5274	0.5270	0.5263	651.	
2/7	0.5524	0.5493	0.5477	0.5462	0.5461	0.5448	0.5451	—	0.5447	570.	
4/7	0.5403	0.5374	0.5355	0.5338	0.5337	0.5326	0.5327	—	0.5311	687.	
22/6	0.5735	0.5693	0.5667	0.5648	0.5635	0.5615	0.5614	—	0.5593	1049.	
25/6	0.5751	0.5716	0.5688	0.5669	0.5663	0.5638	0.5638	—	0.5617	992.	
224/5	0.5614	0.5580	0.5559	0.5542	0.5529	0.5511	0.5510	—	0.5499	893.	
234/5	0.4994	0.4972	0.4957	0.4944	0.4935	0.4923	0.4929	—	0.4913	684.	
9	0.5671	—	0.5633	0.5607	0.5601	0.5595	0.5581	0.5579	0.5569	746.	
1=8	0.5270	—	0.5272	0.5243	0.5241	0.5216	0.5217	0.5214	0.5206	635.	
c-6	0.3745	0.3720	0.3705	0.3687	0.3680	0.3662	0.3656	—	0.3640	1225.	
Bz	0.4477	0.4426	0.4391	0.4343	0.4317	0.4275	0.4258	—	0.4198	2790.	
Tol	0.4485	0.4429	0.4415	0.4382	0.4369	0.4342	0.4330	—	0.4298	1852.	
Et-Bz	0.5008	—	0.4927	0.4886	0.4865	0.4829	0.4815	0.4791	0.4770	2054.	

TABLA III.9. Coeficientes de actividad a dilución infinita y $P = 0$ en TOTC

SOLUTO	T /°C					H_1^{∞} /J.mol ⁻¹
	40	45	50	55	60	
5	0.8357	0.8254	0.8226	0.8170	0.8174	925.
6	0.8811	0.8703	0.8650	0.8588	0.8566	1197.
2/5	0.9029	0.8946	0.8840	0.8800	0.8776	1282.
3/5	0.8604	0.8515	0.8436	0.8385	0.8339	1355.
22/4	0.9029	0.8909	0.8822	0.8731	0.8688	1669.
7	0.9491	0.9383	0.9293	0.9203	0.9144	1623.
2/6	0.9560	0.9456	0.9352	0.9282	0.9219	1589.
3/6	0.9239	0.9129	0.9013	0.8928	0.8876	1766.
23/5	0.8828	0.8697	0.8616	0.8536	0.8469	1753.
24/5	0.9788	0.9687	0.9587	0.9515	0.9463	1485.
8	1.008	0.9929	0.9800	0.9678	0.9564	2268.
4/7	0.9867	0.9759	0.9657	0.9576	0.9519	1581.
22/6	1.028	1.015	1.002	0.9929	0.9851	1851.
25/6	1.030	1.019	1.007	0.9983	0.9914	1691.
224/5	1.002	0.9915	0.9810	0.9730	0.9674	1544.
234/5	0.9410	0.9299	0.9182	0.9085	0.9004	1925.
9	1.081	1.060	1.045	1.028	1.013	2782.
1=8	0.9168	0.9057	0.8963	0.8859	0.8757	1975.
c-6	0.6646	0.6551	0.6494	0.6436	0.6404	1577.
Bz	0.5861	0.5811	0.5745	0.5696	0.5648	1636.
Tol	0.6164	0.6106	0.6059	0.6022	0.5995	1192.
Et-Bz	0.6937	0.6849	0.6763	0.6685	0.6598	2163.

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo fueron ajustados utilizando el método sugerido por Clarke y Glew (19) basado en la única suposición de que la entalpía puede expresarse (usando una serie de Taylor) como una perturbación respecto a su valor a alguna temperatura de referencia y tantas derivadas sucesivas de entalpía respecto a temperatura como la calidad de los datos experimentales garantice. Las capacidades caloríficas molares parciales de exceso así calculadas mostraron escasa significación estadística y el comportamiento, obviamente, empeoraba para las derivadas superiores. En consecuencia se procedió a practicar la regresión respecto del modelo lineal, $\ln \gamma_1^\infty$ en función de $(1/T)$, obteniéndose entalpías de exceso casi coincidentes con las calculadas por medio de las expansiones en serie a la temperatura media del intervalo experimental. Las desviaciones estándar de las entalpías eran también muy cercanas, indicando que las limitaciones en el ajuste estaban dadas por los errores experimentales, y no por el modelo. En la sección anterior se indicó que los coeficientes de variación calculados a partir de mediciones independientes de coeficientes de actividad eran menores o iguales a 0.003. Este resultado es muy bueno en términos cromatográficos, y también para determinaciones de coeficientes de actividad por técnicas estáticas. Sin embargo este nivel de precisión puede no ser suficiente para la obtención de entalpías de exceso significativas. Si de acuerdo con las conclusiones del párrafo anterior se supone que el error atribuible al modelo es despreciable, la aplicación de conceptos básicos de regresión permite deducir la expresión

$$s(H_1^{E,\infty}) = R \left[\frac{m(n-1)}{(mn-2) \sum_{i=1}^n (1/T_i - 1/\bar{T})^2} \right]^{0.5} \frac{s(\gamma_1^\infty)}{\bar{\gamma}_1^\infty} \quad [3.4]$$

en la que la desviación estándar asociada al valor calculado de entalpía $s(H_1^{E,\infty})$, está en función de la constante de los gases, R , el número m de temperaturas diferentes a que se trabajó, el número n de determinaciones independientes practicadas a cada temperatura y el coeficiente de variación $s(\gamma_1^\infty)/\bar{\gamma}_1^\infty$. Cuando este último parámetro vale 0.003 la ecuación [3.4] resulta en valores de $s(H_1^{E,\infty})$ de 120 J.mol^{-1} para $m = 9$ y $n = 5$, y de 150 J.mol^{-1} para $m = 5$ y $n = 5$; en ambos casos las m temperaturas T_i se consideran homogéneamente distribuidas entre 313.15 y 333.15 K.

Cuando se practica la regresión por los mn puntos experimentales se encuentran valores de $s(H_1^{E,\infty})$ de entre 60 y 150 J.mol⁻¹; al efectuar la regresión por las m medias disminuyen sensiblemente, pudiendo caer hasta un tercio de los valores citados. Los resultados de las entalpías de exceso obtenidas en ambos casos son prácticamente iguales. Desde nuestro punto de vista el ajuste por todos los puntos brinda una apreciación más realista de la precisión de los experimentos que el ajuste por las medias. Esto nos obligará a otorgar un significado solo semicuantitativo a las entalpías de exceso que aparecen en las Tablas III.6 a III.9; así, sistemas con $|H_1^{E,\infty}| < 200$ J.mol⁻¹ deberán ser considerados atérmicos dentro del error experimental. No obstante, las entalpías de exceso que figuran en las Tablas muestran tendencias insoslayables, que serán oportunamente discutidas.

III.4. Bibliografía.

1. J. R. Conder y C. L. Young, *"Physicochemical Measurement by Gas Chromatography"*, Wiley: New York, 1979, capítulo 2.
2. R. J. Laub y R. L. Pecsok, *"Physicochemical Applications of Gas Chromatography"*, Wiley-Interscience: New York, 1979.
3. O. Wicarova, J. Novak y J. Janak, *J. Chromatogr.* 1970, **51**, 3.
4. R. J. Laub, J. H. Purnell, P. S. Williams, M. W. P. Harbison y D. E. Martire, *J. Chromatogr.* 1978, **155**, 233.
5. A. J. B. Cruickshank, M. L. Windsor y C. L. Young, *Proc. Roy. Soc. A* 1966, **295**, 259.
6. M. L. Windsor y C. L. Young, *J. Chromatogr.* 1967, **27**, 355.
7. R. R. Dreisbach, *Adv. Chem. Ser.* 1959, **22**; 1961, **29**.
8. F. D. Rossini *et al*, *"Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds"*, API Research Project 44, Carnegie Press: Pittsburgh, 1953.
9. R. A. Orwoll y P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, **89**, 6814.
10. J. Timmermans, *"Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds"*, Vol. I y II, Elsevier: New York, 1950 y 1965.
11. G. Egloff, *"Physical Constants of Hydrocarbons"*, Vol I, II y III, American Chemical Society Monograph Series, Reinhold, 1939 y 1946.
12. M. L. McGlashan y D. J. B. Potter, *Proc. Roy. Soc. A* 1951, **267**, 448.
13. A. P. Kudchadker, G. H. Alani y B. J. Zwolinski, *Chem. Rev.* 1968, **68**, 659.

14. G. M. Hudson y J. C. McCoubrey, *Trans. Faraday Soc.* 1960, **56**, 761.
15. "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 68th Edition, 1987-1988.
16. E. A. Guggenheim y C. J. Wormald, *J. Chem. Phys.* 1965, **42**, 3775.
17. E. F. Meyer, *J. Chem. Ed.* 1973, **50**, 191.
18. N. R. Draper y A. Smith, "*Applied Regression Analysis*", Wiley: New York, 1981.
19. E. C. W. Clarke y D. N. Glew, *Trans. Faraday Soc.* 1966, **62**, 539.

CAPITULO IV. DISCUSION

IV.1. Análisis de las tendencias observadas.

Fases estacionarias de tetraalquilestaño.

En las Figuras IV.1 a IV.3 se ha representado $\ln \gamma_1^\infty$ a 50 °C en función del volumen molar para los solutos parafínicos en TAT, TOT y TLT, respectivamente. En los tres gráficos se observa que $\ln \gamma_1^\infty$ aumenta con el volumen molar y que, en apariencia, existe una gran dispersión de resultados. Sin embargo un examen más cuidadoso de los puntos correspondientes a las parafinas normales revela que, con muy buena

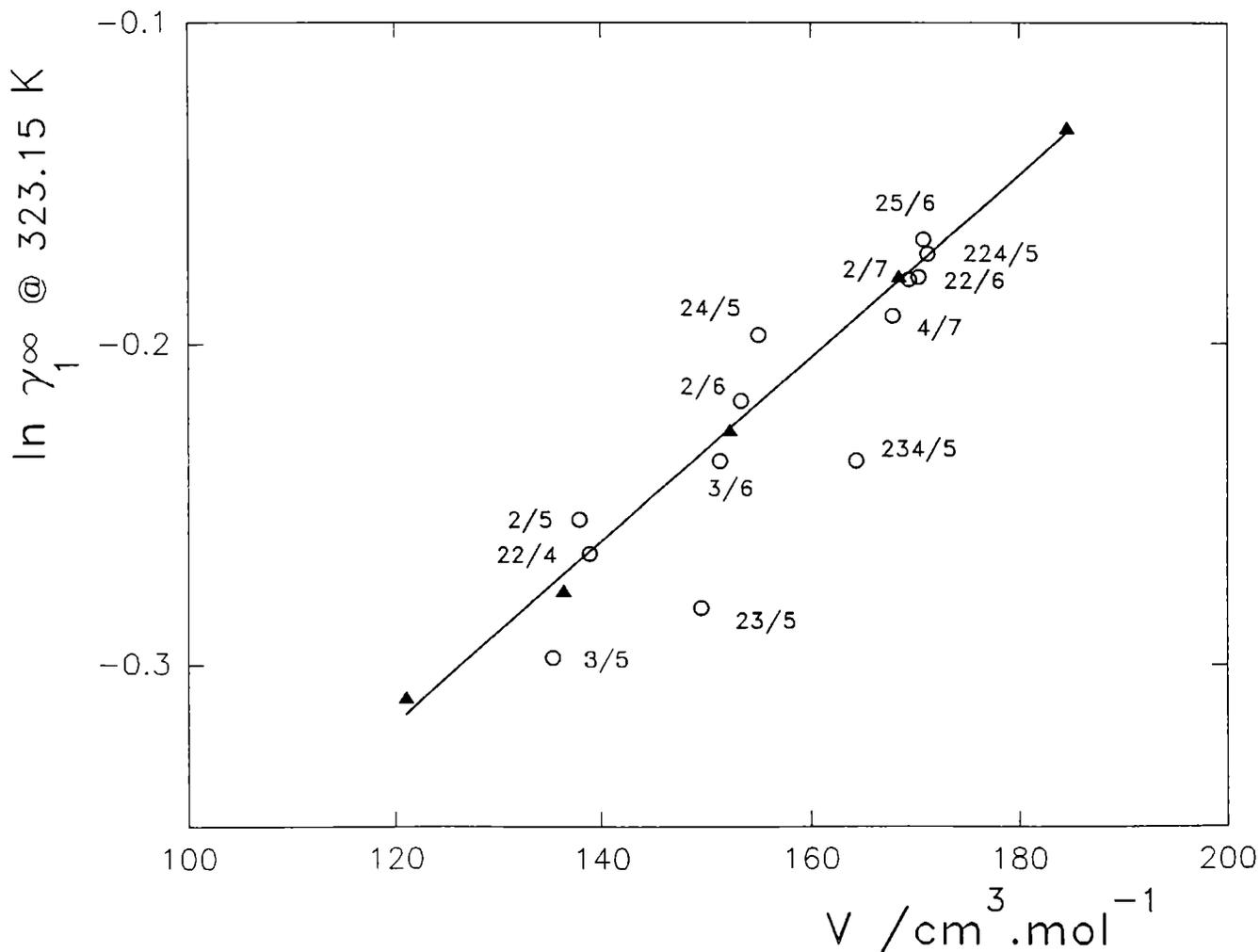


Figura IV.1. Representación de $\ln \gamma_1^\infty$ en función del volumen molar de los solutos parafínicos a 50°C en TAT. ▲ : Hidrocarburos lineales; ○ : hidrocarburos ramificados. Para la nomenclatura de los solutos, ver Capítulo II.

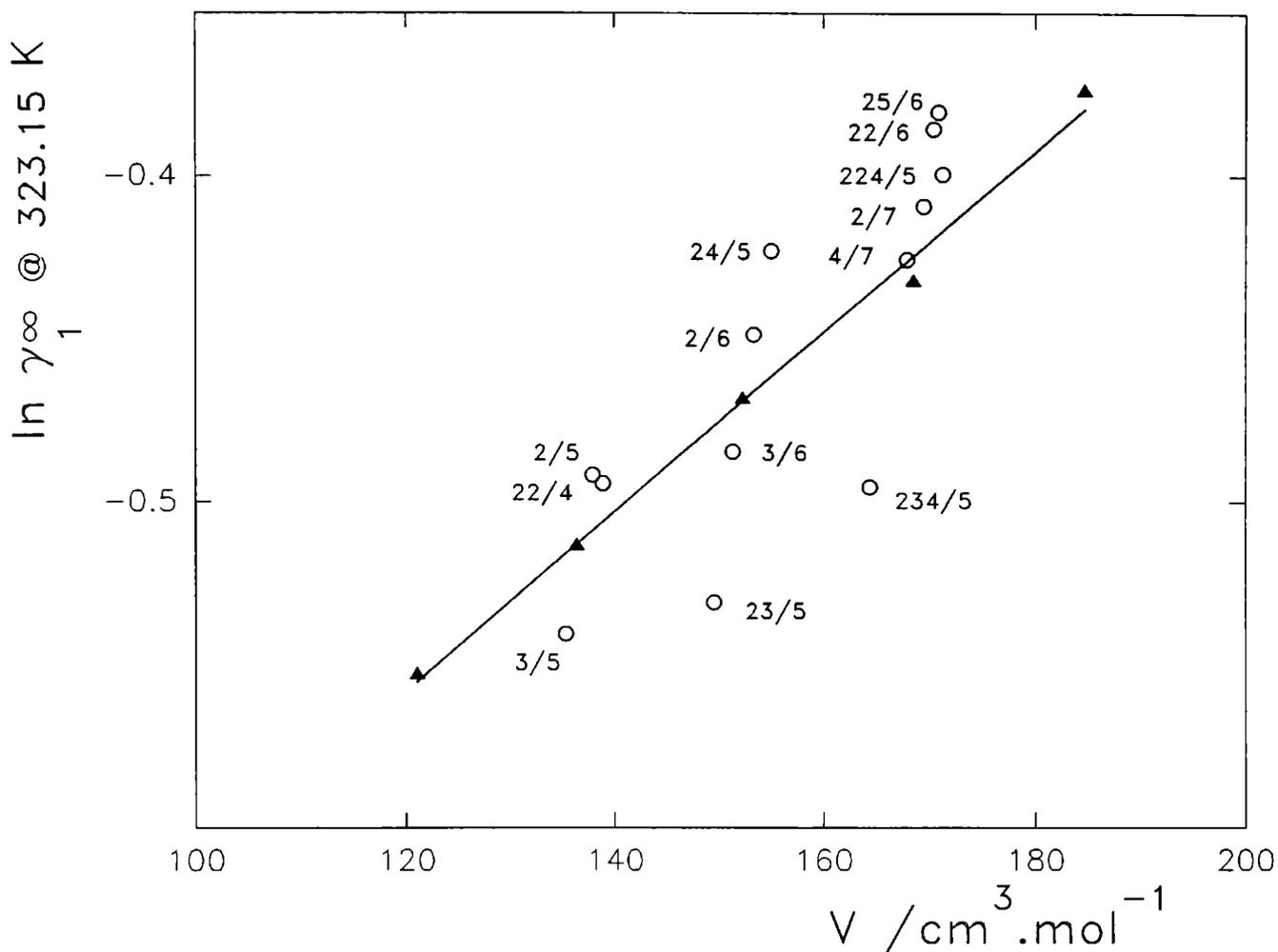


Figura IV.2. Representación de $\ln \gamma_1^\infty$ en función del volumen molar de los solutos parafínicos a 50°C en TOT. ▲ : Hidrocarburos lineales; ○ : hidrocarburos ramificados. Para la nomenclatura de los solutos, ver Capítulo II.

aproximación caen sobre líneas rectas con coeficientes de correlación 0.9986, 0.9975 y 0.9982 en TAT, TOT y TLT, respectivamente. Por otra parte los puntos correspondientes a solutos con igual número de átomos de carbono, N, (y por lo tanto con valores cercanos de volumen molar) se disponen también sobre rectas cuyas pendientes son mayores que la de la recta que definen los alcanos normales, y además en cada fase estacionaria las rectas para distintos valores de N son casi paralelas entre sí. Los estudios sistemáticos y experimentalmente confiables sobre la influencia de la ramificación sobre la retención de hidrocarburos en fases

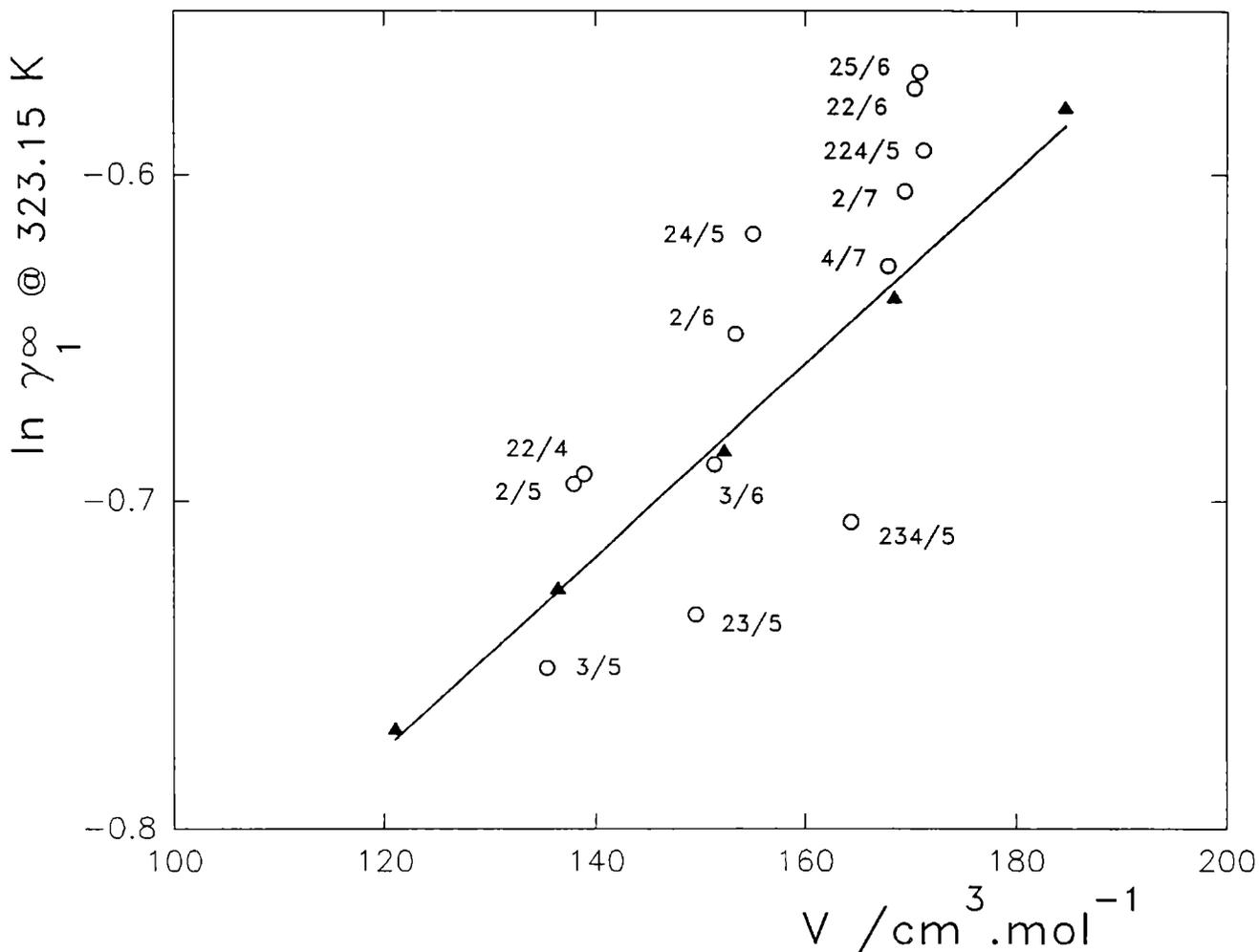


Figura IV.3. Representación de $\ln \gamma_1^\infty$ en función del volumen molar de los solutos parafínicos a 50°C en TLT. \blacktriangle : Hidrocarburos lineales; \circ : hidrocarburos ramificados. Para la nomenclatura de los solutos, ver Capítulo II..

estacionarias parafínicas son escasos; a pesar de su antigüedad (1967) el trabajo de Pease y Thorburn (1) sigue siendo frecuentemente citado por el elevado número de solutos estudiados en las fases estacionarias n-octacosano, n-dotriacontano, n-hexatriacontano y escualano. Nosotros hemos calculado a partir de los datos de estos autores los coeficientes de actividad a dilución infinita, y en la Figura IV.4 se han representado los resultados en una de las fases: n-octacosano, a 80°C ; del gráfico surge que el comportamiento es el mismo que el observado experimentalmente en TAT, TOT y TLT. Más adelante se discutirá la justificación de estas observaciones.

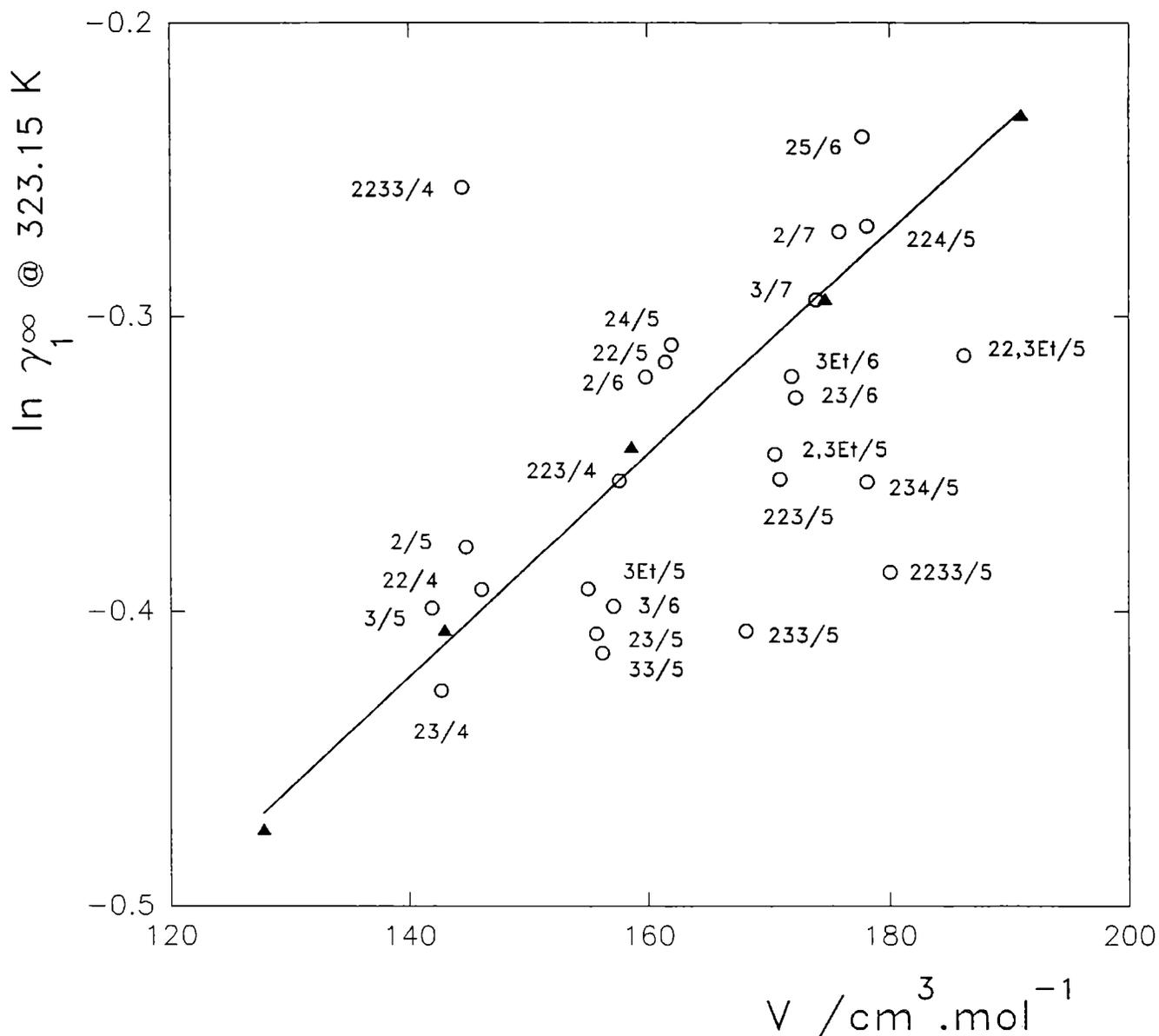


Figura IV.4. Representación de $\ln \gamma_1^\infty$ en función del volumen molar de solutos alifáticos a 80°C en *n*-octacosano; valores tomados de la referencia (1). 23/4: 2,3-dimetilbutano; 22/5: 2,2-dimetilpentano; 33/5: 3,3-dimetilpentano; 223/4: 2,2,3-trimetilbutano; 3Et/5: 3-etilpentano; 3/7: 3-metilheptano; 23/6: 2,3-dimetilhexano; 223/5: 2,2,3-trimetilpentano; 233/5: 2,3,3-trimetilpentano; 2233/4: 2,2,3,3-tetrametilbutano; 3Et/6: 3-etilhexano; 2,3Et/5: 2-metil-3-etilpentano; 2233/5: 2,2,3,3-tetrametilpentano; 22,3Et/5: 2,2-dimetil-3-etilpentano.

Con el objeto de comparar los tres solventes entre sí se graficaron los coeficientes de actividad de todos los solutos en TAT y en TLT en función de sus respectivos valores en TOT. Exceptuando a los aromáticos, los puntos correspondientes

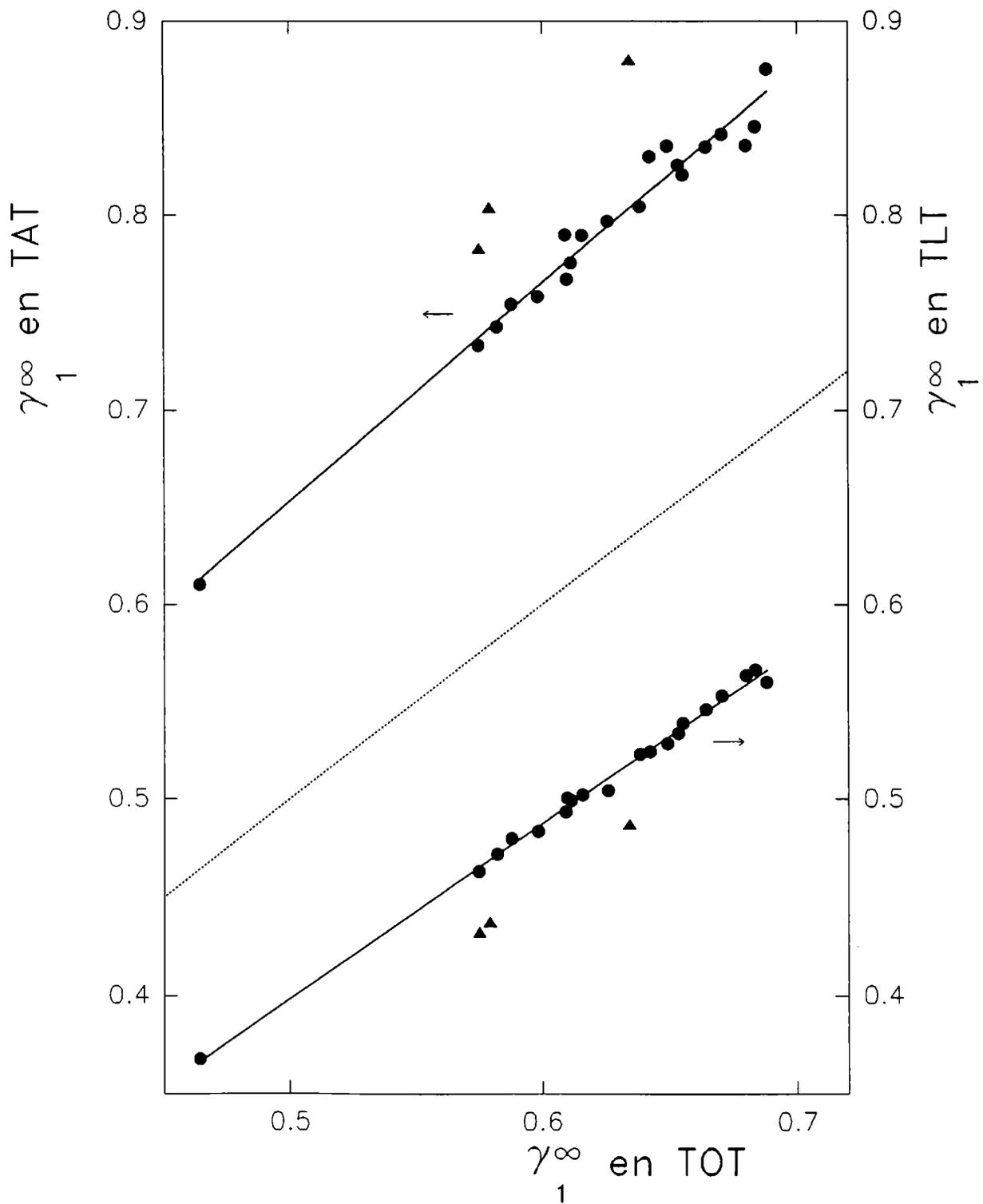


Figura IV.5. Gráficos de γ_1^∞ a 50°C en TAT y en TLT en función de los valores correspondientes en TOT. Se excluyeron a los solutos aromáticos (\blacktriangle) de las rectas de regresión (líneas de trazo continuo). La línea de puntos corresponde a coeficientes de actividad iguales en ambos solventes.

a los demás solutos caen sobre dos rectas con muy poca dispersión, como se puede observar en la Figura IV.5, en la que la línea de puntos es una recta por el origen con pendiente unitaria. Para todos ellos se cumple que, $\gamma_1^\infty(\text{TAT}) > \gamma_1^\infty(\text{TOT}) > \gamma_1^\infty(\text{TLT})$; las diferencias entre fases se incrementan en el caso de los hidrocarburos aromáticos, cuyos tres puntos parecen también definir una recta en ambas comparaciones.

ENTALPIAS DE EXCESO.

En el capítulo III se discutió la precisión inherente a las cantidades de exceso obtenidas de medidas cromatográficas. Los coeficientes de actividad, y en consecuencia las energías libres molares parciales de exceso, son medidas con una precisión muy aceptable (mejor que $10 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $G_1^{E,\infty}$). Las entalpías de exceso, en cambio, determinadas de la dependencia entre coeficientes de actividad y temperatura, tienen asociadas una gran incertidumbre, que es tanto mayor cuanto menor es la dependencia del sistema respecto de la temperatura. Dada la poca confiabilidad que merecen los valores de $H_1^{E,\infty}$, las comparaciones individuales no tienen demasiado sentido; pero aún así se pueden apreciar tendencias más o menos claras, que no es posible ignorar dada su persistencia. Es decir, debe quedar claro que las afirmaciones que se introduzcan en este punto se basan en la observación de un gran número de sistemas, cuyos valores individuales tienen una gran desviación estándar pero que como conjunto se comportan en una misma dirección.

En la Figura IV.6 se representaron los valores de $H_1^{E,\infty}$ de los hidrocarburos alifáticos en función del número de átomos de carbono, N, para las tres fases estacionarias. Es posible establecer diferencias entre las mezclas de soluto en TAT y en TOT por un lado, y el comportamiento, claramente diferente, de los sistemas soluto + TLT:

a. la entalpía de exceso crece en forma más o menos monótona con N para las mezclas n-alcano + TAT o, + TOT; en TLT exhiben un ligero mínimo para n-hexano, pero entre ellos no hay diferencias significativas;

b. en TLT, todos los solutos ramificados presentan calores de mezcla mayores que los isómeros lineales;

c. no existen diferencias entre los dos solventes de menor peso molecular cuando se disuelven parafinas de 5, 6 o 7 átomos de carbono; mientras que disolver estos mismos solutos en TLT demanda por lo menos el doble de energía.

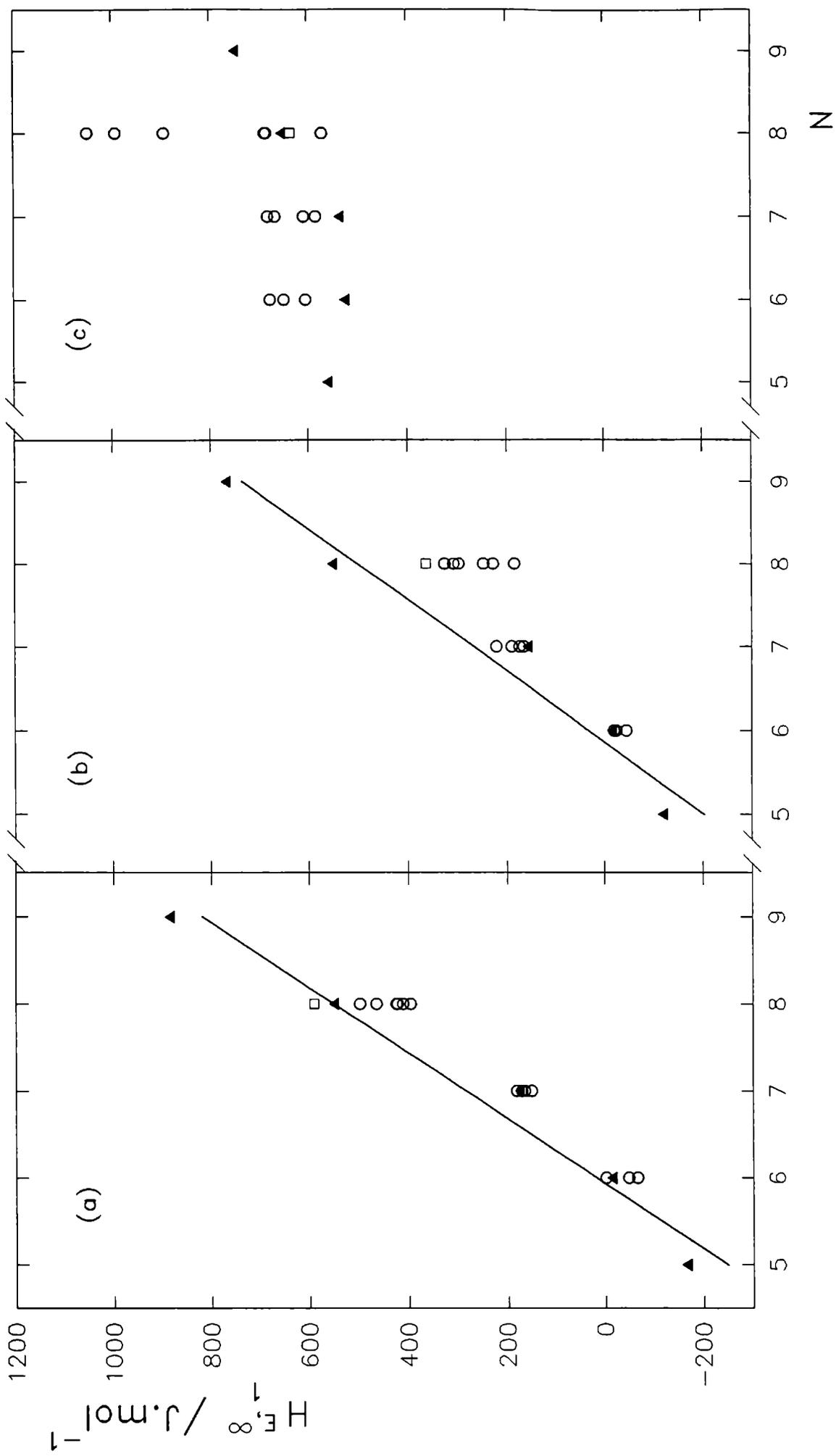


Figura IV.6. Entalpías molares parciales de exceso de los hidrocarburos alifáticos a dilución infinita en (a) TAT; (b) TOT y (c) TLT. \blacktriangle : n-alcenos; \circ : alcenos ramificados; \square : 1-octeno.

Los resultados de mediciones calorimétricas de entalpías de mezcla suelen expresarse en función de la composición por medio de ecuaciones del tipo Redlich-Kister o similares; diferenciando estas ecuaciones respecto al número de moles de uno de los componentes y extrapolando este resultado a dilución infinita de dicho componente es posible estimar la entalpía molar parcial de exceso. Este tratamiento se aplicó sobre unas pocas mediciones de calores de mezcla a 25 °C de parafinas lineales y ramificadas en TLT, efectuadas por Delmas y colaboradores (2), con el fin de contrastar con nuestros propios datos. Como sería de esperar los resultados difieren sensiblemente (a la escasa calidad de los valores cromatográficos se debe sumar el hecho de que los calorimétricos fueron extrapolados a una región de composición donde la validez de la relación entre entalpía de mezcla y composición puede ponerse en duda). Sin embargo los valores de Delmas exhiben tendencias similares a las de la Figura IV.6 : presentan un mínimo, pero para n-decano en lugar de n-hexano, y los solutos ramificados son más endotérmicos en sus mezclas que los lineales de igual número de átomos de carbono.

Comparación entre TOT y TOTC.

El gráfico de $\ln \gamma_1^\infty$ en función del volumen molar de los hidrocarburos alifáticos en TOTC exhibe las mismas tendencias que se detectaron en solventes de tetra-n-alkilestano (ver Figura IV.7). Más adelante discutiremos las razones de este comportamiento que obviamente, nada tienen que ver con las interacciones químicas entre las moléculas de soluto y solvente.

La sustitución de una cadena alquílica por un átomo de cloro origina moléculas con momentos dipolares importantes (3.44 D en el caso del cloruro de trietilestano). Esta modificación en la polaridad del solvente se hace evidente al comparar las propiedades de los sistemas que hidrocarburos de cualquier tipo forman con TOT y con TOTC. En la Figura IV.8 se han representado los valores de los coeficientes de actividad a 50 °C de todos los hidrocarburos en TOTC en función de los valores correspondientes en TOT; la línea de puntos corresponde a iguales valores en ambas fases. Los puntos correspondientes a hidrocarburos saturados (incluyendo ciclohexano) caen, con escasa dispersión, sobre una recta con pendiente igual a 1.7. El 1-octeno se aparta un poco de este comportamiento, y los hidrocarburos aromáticos presentan valores parecidos de coeficientes de actividad en ambas fases, con diferencias que parecen acentuarse al aumentar la longitud de la cadena alquílica sustituyente. La incidencia de la no saturación molecular puede percibirse considerando algunos pares

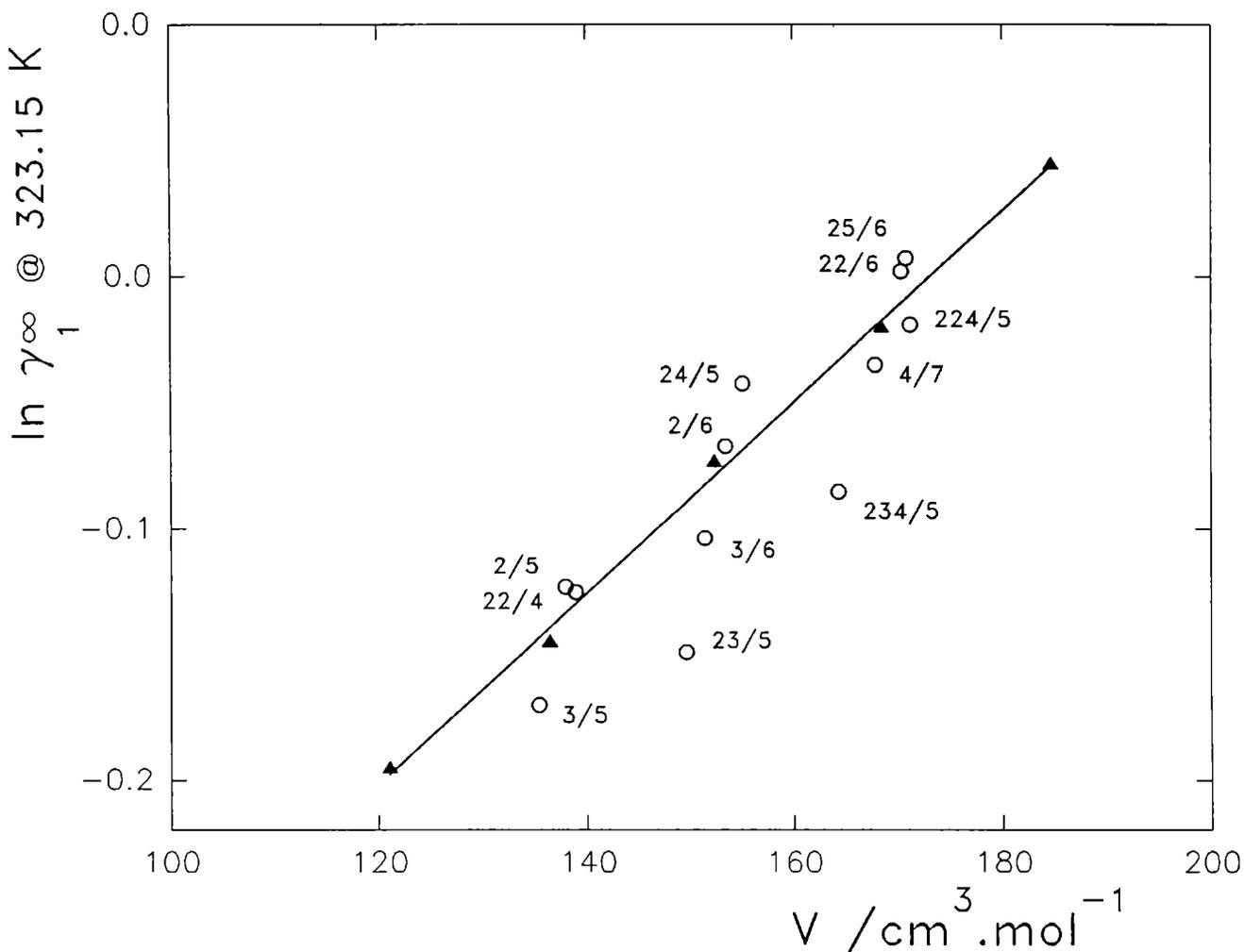


Figura IV.7. Representación de $\ln \gamma_1^\infty$ en función del volumen molar de los solutos parafínicos a 50°C en TOTC. \blacktriangle : Hidrocarburos lineales; \circ : hidrocarburos ramificados. Para la nomenclatura de los solutos, ver Capítulo II.

de solutos; así el coeficiente de actividad del ciclohexano es mayor que el del benceno en TOTC y menor en TOT; n-octano y 1-octeno tienen coeficientes de actividad prácticamente iguales en TOT, mientras que en TOTC el coeficiente de actividad de la olefina es considerablemente inferior al de la parafina. Como era previsible, un aumento en la polaridad del solvente resulta en una menor afinidad con el hidrocarburo saturado; la no saturación molecular produce una compensación parcial muy probablemente a través de efectos de inducción.

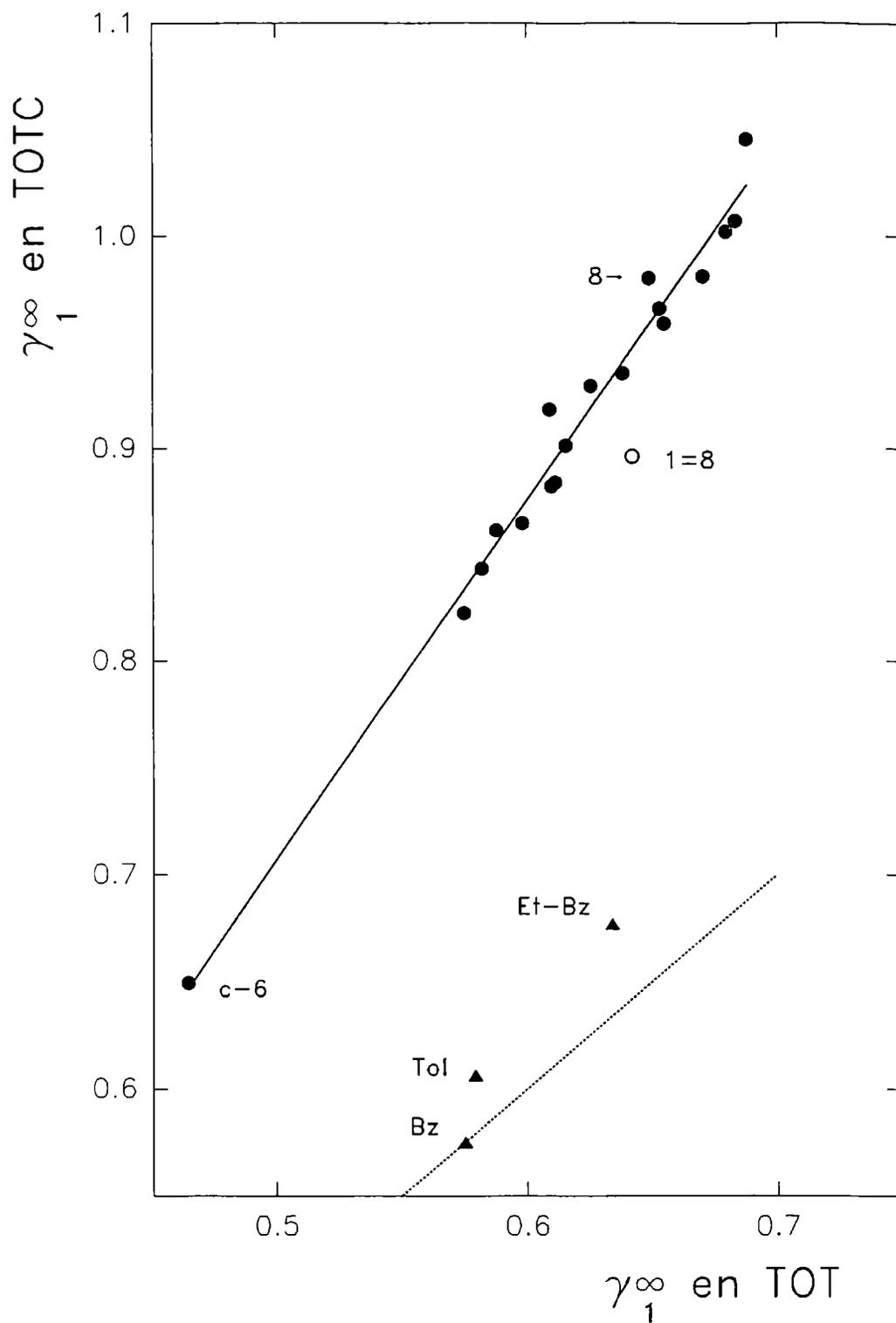


Figura IV.8. Coeficientes de actividad a 50°C y a dilución infinita en TOTC en función de los valores en TOT. La recta de regresión incluye a los solutos alifáticos (línea de trazo continuo). La línea de puntos corresponde a coeficientes de actividad iguales en ambos solventes.

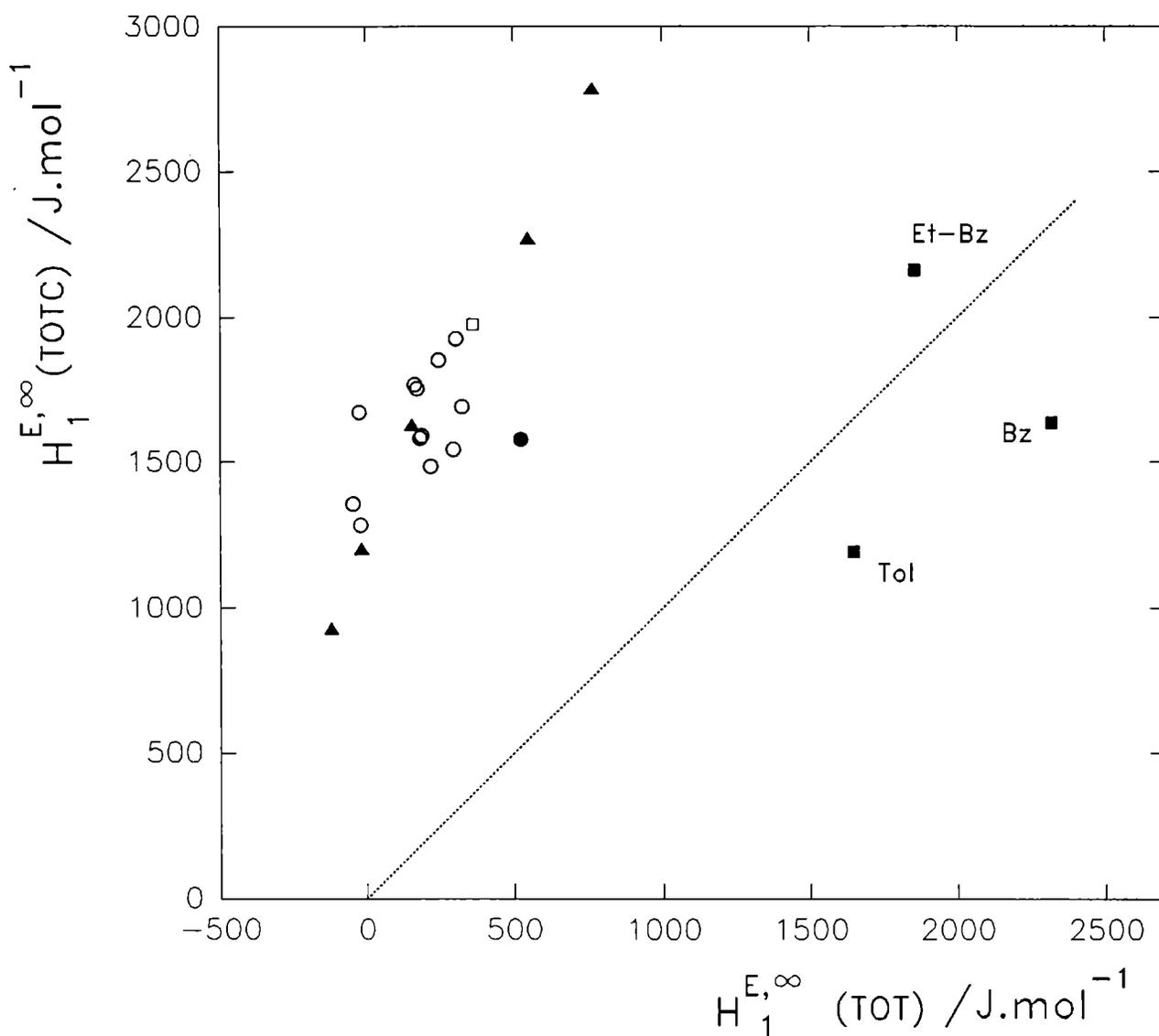


Figura IV.9. Entalpías molares parciales de exceso de los solutos a dilución infinita en TOTC en función de los valores correspondientes en TOT. ▲ : n-alcenos; ○ : alcanos ramificados; ■ : hidrocarburos aromáticos; □ 1-octeno; ● ciclohexano. La línea de puntos corresponde a valores iguales en ambos solventes.

Las mismas tendencias se detectan en la Figura IV.9 , donde se contrastan las entalpías de exceso en ambos solventes: el mezclado a dilución infinita con el solvente clorado es más endotérmico para todos los solutos, excepto para benceno y tolueno.

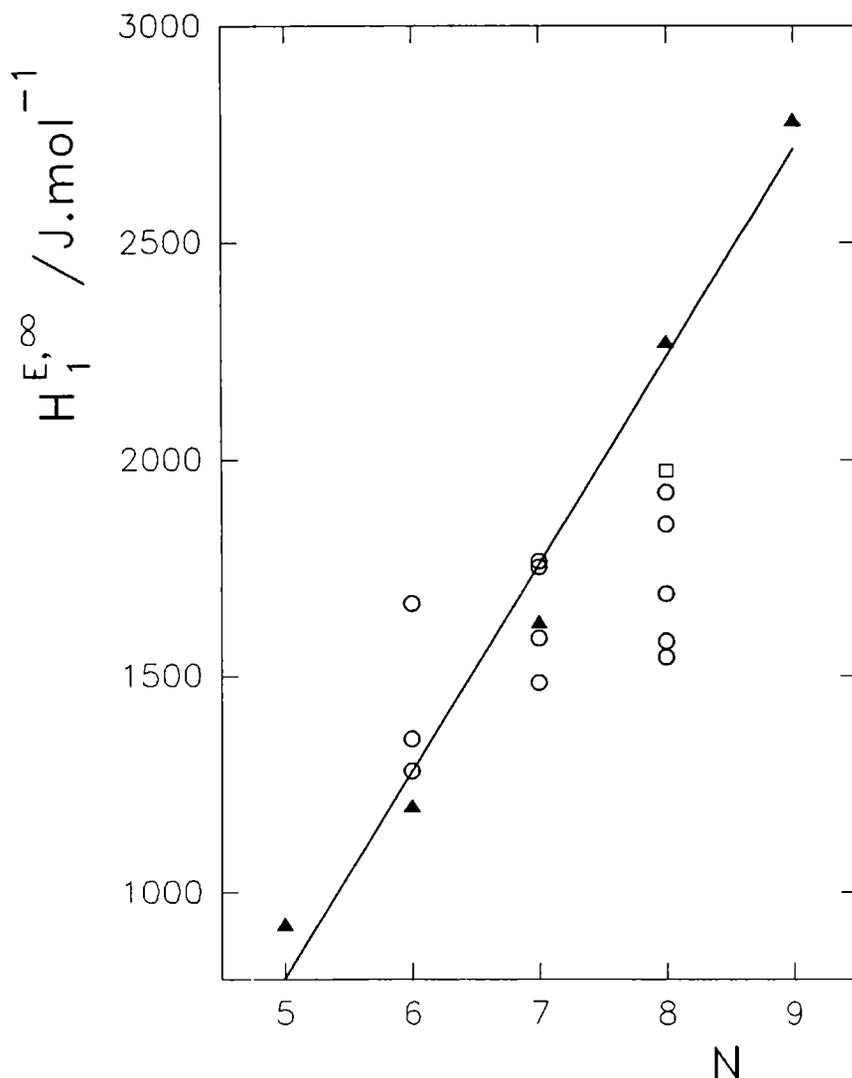


Figura IV.10. Entalpías molares parciales de exceso de hidrocarburos alifáticos en TOTC.
 ▲ : n-alcenos; ○ : hidrocarburos ramificados; □ : 1-octeno.

Cuando se grafican los valores de entalpías de exceso en TOTC en función de N para las parafinas lineales se obtiene una recta con una buena correlación (Figura IV.10). Las pendientes de esta gráfica (479 J.mol⁻¹) y de la gráfica de H₁^{E,∞}(TOT) en función de N (238 J.mol⁻¹) indica que el calor que demanda disolver un grupo metileno en TOTC es el doble que en TOT.

La Figura IV.10 permite observar además que el comportamiento de los isómeros ramificados respecto de los hidrocarburos normales en TOTC es similar al de las fases TAT y TOT: tienen una gran dispersión respecto de la recta trazada por los n-alcenos; los isómeros de N = 6 tienen asociados calores mayores que el hexano normal, y para

N = 8 las mezclas entre solvente + soluto ramificado son un poco menos endotérmicas que con n-octano.

IV.2. Orígenes de no idealidad en mezclas de fluidos no polares.

El estado actual del conocimiento de soluciones de no electrolitos no polares admite varias contribuciones al valor de las propiedades de mezcla. La siguiente es una enumeración de las mismas:

1. Una contribución combinatorial, asociada a diferencias en el tamaño molecular entre los componentes de la mezcla, la cual origina una entropía de exceso positiva, que se puede calcular por medio de la ecuación de Flory (3) o por la aproximación de Huggins, Miller, Orr y Guggenheim (4).

2. Durante el proceso de mezcla ocurre un cambio de volumen debido a las diferencias en los estados expandidos de las dos sustancias. Para mezclas no polares, la contracción del componente menos denso excede a la expansión del componente de mayor densidad. Esto tiene como consecuencia una contribución negativa al volumen, a la entalpía y a la entropía de exceso. Si bien Prigogine y sus colaboradores (5) fueron los primeros en invocar una contribución estructural de este tipo, su difusión se debe al desarrollo del modelo de Flory y colaboradores, quienes los llamaron "efecto de volumen libre".

3. Una contribución por interacciones de contacto, que en las mezclas de cadenas parafínicas son debidas a las diferencias entre los campos de fuerza alrededor de grupos metilo terminales y metilenos del interior de los segmentos, asociados con las distintas proporciones en que estos grupos participan en las moléculas que constituyen la mezcla. Este efecto da lugar a una contribución positiva a la entalpía y a la entropía de exceso.

4. Los estudios efectuados por Bothorel (6) empleando la técnica de dispersión Rayleigh de radiación depolarizada indican que los fluidos formados por largas cadenas moleculares sin ramificaciones ni sustituyentes conservan, en el estado puro, parte del orden que tenían en el estado sólido. Este orden es parcial o totalmente destruído durante el proceso de mezcla con moléculas de forma más globular, dando origen a contribuciones positivas tanto a la entalpía como a la entropía de mezcla. Patterson y colaboradores (7) han sugerido que ignorar este efecto supone explicar valores experimentales de entalpías de mezcla de estos sistemas a partir de valores exageradamente altos de interacciones de contacto.

5. Por último, el efecto de "impedimento estérico" o "efecto de condensación" que ocurre cuando moléculas rígidas (tales como 3,3-dietilpentano) se mezclan con moléculas más libres en su movimiento, como una parafina normal, y da origen a contribuciones negativas a la entalpía, entropía y volumen de exceso. El origen de este efecto no es del todo claro; Patterson (7e) ha sugerido que los resultados pueden interpretarse como una restricción a la rotación de las moléculas más libres, o de segmentos de ellas, similar a una adsorción sobre moléculas rígidas.

IV.3. El modelo de Flory.

Fluidos Puros.

Flory desarrolló su modelo sobre la base de ideas previas de Prigogine, Tonks y Hildebrand (8). De hecho no es posible deducir su función de partición a través de procedimientos mecanoestadísticos rigurosos; el mismo autor define a su descripción como sobreesimplificada y altamente intuitiva. A pesar de estas características el modelo ha dado lugar a una vasta bibliografía, tanto en su aplicación a la interpretación de resultados experimentales como en esfuerzos de justificación teórica y de perfeccionamiento.

En la descripción de Flory las moléculas están constituidas por r segmentos, siendo r proporcional al volumen molecular de núcleo rígido V^* resultante de las fuerzas de repulsión; más concretamente $V^* = rv^*$, donde v^* es el volumen de núcleo rígido de un segmento. Una molécula constituida por r segmentos tiene $3r$ grados de libertad, tres traslacionales y el resto vibracionales o rotacionales. De acuerdo con Prigogine (5) se consideran internos a los grados de libertad asociados con frecuencias elevadas, y externos a aquellos grados de libertad sujetos a potenciales intramoleculares mucho más débiles, que serán fuertemente perturbados por interacciones con el entorno. Obviamente no existe una justificación rigurosa para esta clasificación.

A continuación se admite la independencia entre ambos tipos de grados de libertad, con lo que la función de partición canónica para un sistema constituido por N moléculas de r -mero puede escribirse:

$$Z(N,V,T) = Z_{\text{int}}(N,T) Z_{\text{ext}}(N,V,T) \quad [3.1]$$

donde:

$$Z_{\text{int}} = q_{\text{int}}(T)^{rN} \quad [3.2]$$

siendo q_{int} la función de partición interna de un segmento. Designando $3c$ al número de grados de libertad externos de un segmento será:

$$Z_{ext} = [(2\pi mkT/h^2)^{1/2}]^{3rcN} Z_c \quad [3.3]$$

donde el término entre corchetes es la inversa de la longitud de onda de de Broglie que surge de considerar traslacionales a los $3c$ grados de libertad externos de un segmento, m es la masa de un segmento, y k y h tienen su significado habitual. Z_c es la función de partición configuracional, resultante de los potenciales intermoleculares, que es calculada aplicando la aproximación del término máximo

$$Z_c = \sum_i \Omega_i e^{-E_i/kT} = \Omega e^{-E_0/kT} \quad [3.4]$$

en la que E_0 y Ω representan la energía configuracional y la degeneración del nivel más probable, definiendo a este último con la aproximación de Bragg-Williams: una distribución totalmente al azar de las moléculas en el sistema. Para calcular Ω , Flory extendió los resultados obtenidos por Tonks (9) para moléculas esféricas de un gas monodimensional a r -meros ocupando un volumen V , donde $V = rvN$ siendo v el volumen de un segmento. El número de configuraciones, Ω , en un sistema sin interacciones moleculares es entonces,

$$\Omega = [\gamma^{1/3}(v^{1/3} - v^{*1/3}) e^{-\gamma v^{*1/3}}]^{3rcN} \quad [3.5]$$

donde γ es una constante geométrica y v^* , como ya se dijo, el volumen de núcleo rígido de un segmento. Esta ecuación nos da el número de configuraciones derivadas de las distintas formas en que las moléculas pueden ocupar el volumen que tienen disponible, pero no toma en consideración la contribución combinatorial resultante de las distintas disposiciones en que pueden distribuirse las N moléculas de r -meros. No es sencillo definir esta contribución fuera del contexto del modelo reticular, y menos aún hacerlo por separado de la contribución ocupacional (luego veremos como Sanchez y Lacombe consideraron efectos combinatoriales y de volumen libre simultánea y elegantemente, en un modelo reticular). Flory se limita a introducir un factor Z_{comb} en la función de partición, haciendo la salvedad de que es independiente del

volumen, y que en consecuencia no hará aportes a la ecuación de estado.

Combinando las ecuaciones [3.1] a [3.5], e introduciendo el factor combinatorial, la función de partición de Flory se escribe

$$Z = Z_{\text{comb}} q_{\text{int}}(T)^{rN} (2\pi mkT/h^2)^{3rcN/2} [\gamma(v^{1/3} - v^{*1/3})^3 e^3]^{rcN} e^{-E_o/kT} \quad [3.6]$$

Sobre la base de datos experimentales para líquidos no excesivamente polares o asociados Hildebrand (10) concluyó que la energía intermolecular era proporcional a la densidad del fluido. Flory, sobre estas ideas, y suponiendo que sólo era necesario considerar las interacciones entre segmentos que son vecinos inmediatos y que la distribución de segmentos era totalmente al azar, obtuvo

$$E_o = -rsN\eta/2v \quad [3.7]$$

en la que s es el número medio de contactos por segmento y η es un parámetro característico de las interacciones entre pares de segmentos. Para parafinas, que solo involucran segmentos terminales (e) y medios (m), η puede escribirse

$$\eta = \theta_m^2 \eta_{mm} + \theta_e^2 \eta_{ee} + 2 \theta_m \theta_e \eta_{me} \quad [3.8]$$

en la que θ_i es la fracción del total de contactos moleculares que se concretan a través de segmentos tipo i , y $-\eta_{ij}/v$ es la energía de interacción entre un segmento i y otro j .

La ecuación de estado se obtiene de la función de partición (ecuación [3.6] y [3.7]) aplicando la relación $p/kT = (\partial \ln Z / \partial V)_{T,N}$ y es de la forma

$$\tilde{p} \tilde{v} / \tilde{T} = \tilde{v}^{1/3} / (\tilde{v}^{1/3} - 1) - 1 / (\tilde{v} \tilde{T}) \quad [3.9]$$

donde se introdujeron las variables reducidas

$$\tilde{v} = v/v^* = V/V^* \quad [3.10a]$$

$$\tilde{p} = p/p^* = p(2v^{*2}/s\eta) \quad [3.10b]$$

$$\tilde{T} = T/T^* = T(2v^*ckT/s\eta) \quad [3.10c]$$

A presiones cercanas a la atmosférica puede considerarse $\tilde{p} \approx 0$; entonces, a partir de [3.9] puede demostrarse que:

$$\tilde{v}^{1/3} = 1 + \alpha T/3(1 + \alpha T) \quad [3.11a]$$

$$\tilde{T} = (\tilde{v}^{1/3} - 1) / \tilde{v}^{4/3} \quad [3.11b]$$

$$\kappa = \alpha T \tilde{v}^2 / p^* \quad [3.11c]$$

donde $\alpha = (\partial \ln v / \partial T)_p$ y $\kappa = -(\partial \ln v / \partial p)_T$, son el coeficiente de expansión térmica y el coeficiente de compresibilidad isotérmica, respectivamente.

Si α se ha medido experimentalmente, se puede calcular \tilde{v} y \tilde{T} , y si además se conoce κ puede obtenerse p^* . El volumen molar de núcleo rígido, V^* , puede hallarse de

$$V^* = V / \tilde{v} = M / \rho \tilde{v} \quad [3.12]$$

donde M y ρ son el peso molecular y la densidad del fluido.

Mezclas Binarias.

La anterior descripción del modelo de fluido puro tuvo como objetivo resaltar las aproximaciones en que incurre. Así se aceptó una distribución al azar de segmentos de distinto tipo, lo que implica una ausencia total de orden o estructura. Si esta premisa se acepta para el fluido puro, parece razonable extenderla a mezclas de fluidos constituidos por los mismos tipos de segmentos. Flory adoptó esta suposición y extendió el modelo a mezclas de homólogos, para lo cual es necesario definir una serie de reglas de combinación. Para una mezcla binaria éstas son:

$$N = N_1 + N_2 \quad [3.13]$$

$$\bar{r} = (r_1 N_1 + r_2 N_2) / N \quad [3.14]$$

$$\bar{s} = (r_1 s_1 N_1 + r_2 s_2 N_2) / \bar{r} N \quad [3.15]$$

$$c = (r_1 c_1 N_1 + r_2 c_2 N_2) / \bar{r} N \quad [3.16]$$

Se definen además dos variables de composición: la fracción de segmentos en la mezcla pertenecientes a moléculas de componentes 1 y 2,

$$\varphi_1 = r_1 N_1 / \bar{r} N \quad \varphi_2 = r_2 N_2 / \bar{r} N \quad [3.17]$$

y la fracción del total de contactos en la mezcla establecidos con participación de segmentos (e o m) pertenecientes a moléculas de ambos tipos

$$\Theta_1 = r_1 s_1 N_1 / \bar{r} \bar{s} N \quad \Theta_2 = r_2 s_2 N_2 / \bar{r} \bar{s} N \quad [3.18]$$

Si además del mezclado al azar se considera que sólo es necesario considerar contactos entre vecinos inmediatos, se obtiene la siguiente expresión para la energía configuracional de la mezcla

$$-E_o(m) = \frac{\bar{r} \bar{s} N}{2v} (\Theta_1 \eta_1 + \Theta_2 \eta_2 - \Theta_1 \Theta_2 \Delta \eta) \quad [3.19]$$

en la que η_1 y η_2 vienen dadas por la ecuación [3.8], v es el volumen de mezcla por segmento y

$$\begin{aligned} \Delta \eta &= (\theta_{m1} - \theta_{m2})^2 \eta_{mm} + (\theta_{e1} - \theta_{e2})^2 \eta_{ee} + 2(\theta_{m1} - \theta_{m2})(\theta_{e1} - \theta_{e2}) \eta_{em} \\ &= (\theta_{e1} - \theta_{e2})^2 [\eta_{ee} + \eta_{mm} - 2\eta_{em}] \end{aligned} \quad [3.20]$$

en la que θ_{mi} y θ_{ei} tienen el mismo significado que en la ecuación [3.8]. Utilizando [3.10b]

$$p_1^* = s_1 \eta_1 / 2v^* \quad p_2^* = s_2 \eta_2 / 2v^* \quad [3.21]$$

e introduciendo el parámetro X_{12} , definido por

$$X_{12} = s_1 \Delta \eta / 2v^* \quad [3.22]$$

la ecuación [3.19] se puede escribir como

$$-E_o(m) = (\bar{r} N v^* / \tilde{v}) [\varphi_1 p_1^* + \varphi_2 p_2^* - \varphi_1 \Theta_2 X_{12}] \quad [3.23]$$

Para el componente 1 puro, de [3.7], [3.17] y [3.21]:

$$-E_o(1) = (\bar{r} N v^* / \tilde{v}_1) \varphi_1 p_1^* \quad [3.24]$$

y puede escribirse una expresión análoga para el componente 2. Ignorando la diferencia entre energía y entalpía para mezclas líquidas a baja presión, el cambio de entalpía resultante de mezclar N_1 moles de componente 1 con N_2 moles de componente 2 es:

$$\begin{aligned}\Delta H_M &\cong E_o(m) - E_o(1) - E_o(2) \\ &= N_1 V_1^* p_1^* (1/\tilde{v}_1 - 1/\tilde{v}) + N_2 V_2^* p_2^* (1/\tilde{v}_2 - 1/\tilde{v}) + N_1 V_1^* \Theta_2 X_{12}/\tilde{v}\end{aligned}\quad [3.25]$$

Los dos primeros sumandos representan la contribución de volumen libre y el tercer término representa la contribución debida a las interacciones de contacto.

La función de partición, ecuación [3.6] y [3.7] es aplicable directamente a mezclas luego de sustituir r , s y c por los valores definidos en las ecuaciones [3.14] a [3.16]. Con el mismo nivel de aproximación aplicado en [3.25], la variación de energía libre de Gibbs durante el mezclado vendrá dado por:

$$\Delta G_M = -RT \ln [Z(m)/ Z(1) Z(2)] \quad [3.26]$$

Utilizando la expresión del modelo reticular de Flory-Huggins para la contribución combinatorial y la ecuación [3.25] para ΔH_M , se puede demostrar que el coeficiente de actividad del componente 1 infinitamente diluido en el segundo componente, γ_1^∞ , es obtenido de:

$$RT \ln \gamma_1^\infty = G_1^{E,\infty} = \Delta G(\text{comb}) + \Delta G(\text{fv}) + \Delta G(\text{res}) \quad [3.27a]$$

donde $G_1^{E,\infty}$ es la energía libre molar parcial de exceso del componente 1 a dilución infinita, resultado de las siguientes contribuciones:

$$\Delta G(\text{comb}) = RT \ln \gamma_1^\infty(\text{comb}) = RT [\ln (V_1^*/V_2^*) + 1 - (V_1^*/V_2^*)] \quad [3.27b]$$

$$\Delta G(\text{fv}) = RT \ln \gamma_1^\infty(\text{fv}) = p_1^* V_1^* \{3\tilde{T}_1 \ln [(\tilde{v}_1^{1/3} - 1)/(\tilde{v}_2^{1/3} - 1)] + \tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}_2^{-1}\} \quad [3.27c]$$

$$\Delta G(\text{res}) = RT \ln \gamma_1^\infty(\text{res}) = V_1^* X_{12}/\tilde{v}_2 \quad [3.27d]$$

$\Delta G(\text{comb})$ y $\Delta G(\text{fv})$ representan las contribuciones combinatorial y de volumen libre. El tercer sumando es designado $\Delta G(\text{res})$ en el presente trabajo aludiendo a su carácter residual o no totalmente justificado, si bien el modelo original lo atribuía exclusivamente a interacciones de contacto.

Del mismo modo derivando [3.25], se obtiene una expresión para la entalpía molar parcial de exceso del componente 1 a dilución infinita,

$$H_1^{E,\infty} = \Delta H(\text{fv}) + \Delta H(\text{res}) \quad [3.28a]$$

$$\Delta H(\text{fv}) = p_1^* V_1^* \{ \alpha_2 T (\bar{T}_1 - \bar{T}_2) / \bar{v}_2 \bar{T}_2 + \bar{v}_1^{-1} - \bar{v}_2^{-1} \} \quad [3.28b]$$

$$\Delta H(\text{res}) = V_1^* X_{12} (1 + \alpha_2 T) / \bar{v}_2 \quad [3.28c]$$

Las ecuaciones [3.27] y [3.28] serán utilizadas en la interpretación de nuestros resultados experimentales.

IV.4. Aplicación del modelo de Flory.

Los parámetros de reducción de los solutos (V^* , p^* y T^*) fueron calculados por medio de las ecuaciones [3.10] - [3.12], utilizando valores experimentales de volúmenes molares (V), coeficientes de expansión térmica (α) y coeficientes de compresibilidad isotérmica (κ) a 20 °C, tomados de varias referencias (8d, 11-14). Las deficiencias del modelo se manifiestan en una ligera variación de los parámetros de reducción con la temperatura a que han sido medidas las propiedades V , α y κ ; algunos de estos datos (en especial los de κ) no abundan en la bibliografía, y el criterio de hacer los cálculos a 20 °C para todos los solutos se adoptó en razón de ser esa la temperatura a la cual existía mayor información. Los valores de V^* y T^* correspondientes a las fases estacionarias se obtuvieron utilizando los resultados para α y V a 20 °C calculados a partir de las determinaciones de densidad referidas en el Capítulo II; por otra parte, la presión p^* del solvente no aparece en las ecuaciones de las funciones termodinámicas de exceso del soluto a dilución infinita. Los parámetros de reducción de solutos y solventes se han reunido en la Tabla IV.1.

La introducción de estos parámetros de reducción y de los volúmenes molares experimentales en las ecuaciones [3.27b] y [3.27c] permiten el cálculo de las contribuciones $\Delta G(\text{comb})$ y $\Delta G(\text{fv})$, esta última a cada temperatura; por diferencia con el valor experimental $G_1^{E,\infty}$ se obtiene la contribución $\Delta G(\text{res})$, y a partir de ésta se calcula el parámetro binario X_{12} utilizando la ecuación [3.27d]. En la Tabla IV.2 se informan los resultados para todos los sistemas a 50 °C. Las tendencias halladas fueron las siguientes:

1. X_{12} decrece linealmente con la temperatura (en el intervalo entre 40 y 60 °C) para todos los sistemas estudiados.

TABLA IV.1. Parámetros de reducción de los componentes puros según la teoría de Flory.

COMPONENTE	V^* (cm ³ .mol ⁻¹)	P^* (J.cm ⁻³)	T^* (K)
5	85.53	415	4178
6	99.47	445	4430
2/5	99.76	413	4357
3/5	98.55	425	4407
22/4	99.99	379	4318
7	113.5	437	4632
2/6	114.6	400	4663
3/6	113.4	412	4685
23/5	113.1	421	4805
24/5	114.5	405	4547
8	127.6	443	4806
2/7	128.6	411	4827
4/7	127.2	438	4813
22/6	128.0	413	4716
25/6	128.1	415	4694
224/5	128.7	390	4719
234/5	125.2	429	4879
9	141.6	448	4957
1=8	123.4	434	4844
c-6	84.2	531	4710
Bz	69.2	628	4686
Tol	84.5	558	5008
Et-Bz	98.3	546	5174
TAT	329.7	—	5892
TOT	495.5	486 ^a	5998
TLT	716.4	475 ^a	6041
TOTC	389.1	—	6022

a: tomados de la referencia 19.

TABLA IV.2. Parámetros binarios X_{12} ($J.cm^{-3}$) a $50^{\circ}C$

SOLUTO	TAT	TOT	TLT	TOTC
5	2.43	4.36	7.72	10.58
6	1.06	2.46	5.16	8.41
2/5	1.36	2.73	5.76	8.68
3/5	0.69	1.95	4.82	8.02
22/4	1.06	2.72	5.95	8.68
7	1.10	1.97	3.88	8.05
2/6	1.73	2.80	5.31	8.59
3/6	1.52	2.12	4.45	7.94
23/5	1.01	1.68	4.18	7.54
24/5	1.34	2.47	5.08	8.23
8	1.10	1.11	3.00	7.28
2/7	1.27	1.92	4.04	—
4/7	0.92	1.44	3.42	7.07
22/6	0.63	1.80	4.12	7.33
25/6	0.74	1.72	4.02	7.25
224/5	0.92	1.57	3.75	6.90
234/5	0.52	0.50	2.36	6.71
9	1.21	1.20	2.70	7.09
1=8	1.91	1.98	4.08	6.20
C-6	0.56	1.63	4.54	7.06
Bz	19.71	20.00	21.36	10.17
Tol	13.36	12.45	13.47	6.54
Et-Bz	11.43	10.23	11.41	6.06

2. Las entalpías de exceso calculadas introduciendo estos valores en las ecuaciones [3.28] son mucho menores que las experimentales, con diferencias que exceden largamente a los errores discutidos en el Capítulo III.

Este comportamiento no es novedoso; fue detectado por Flory (8d) para mezclas de parafinas si bien procediendo en sentido inverso al nuestro: Flory encontró que los potenciales químicos de exceso calculados usando valores de X_{12} obtenidos por ajuste de resultados calorimétricos son superiores a los experimentales. Barbe y Patterson (7d) mencionan que, en su experiencia, los valores de X_{12} obtenidos ajustando entalpías de exceso son sistemáticamente más altos que los calculados a partir de energías libres de exceso. La caída de X_{12} con el aumento de la temperatura, si bien obedece a las mismas causas que la mencionada discrepancia entre ajustes de entalpías y ajustes de potenciales químicos, no había sido detectada hasta el presente.

Fases estacionarias de tipo R_4Sn .

Limitando por el momento la discusión a mezclas de parafinas (a las cuales pueden asimilarse los sistemas R_4Sn + parafina estudiados en este trabajo) se puede escribir, a partir de las ecuaciones [3.20] y [3.22] que:

$$X_{12} = (s_1/2v^*) (\theta_{e1} - \theta_{e2})^2 [\eta_{ee} + \eta_{mm} - 2\eta_{em}] \quad [4.1]$$

De acuerdo con esta expresión el valor de X_{12} para un par dado depende de diferencias entre los campos de fuerza que rodean a los grupos metilo (e) y metileno (m), reflejados en los valores de η_{ee} , η_{mm} y η_{em} , y en consecuencia debería ser independiente de la temperatura. Sin embargo la variación del parámetro que describe la energía de interacción con la temperatura es una característica compartida por todos los modelos que recurren a la aproximación de Bragg-Williams, como los de Flory y Sanchez y Lacombe (15), e incluso modelos que consideran en forma rudimentaria al orden, como la aproximación cuasi-química de Guggenheim (4). Todos estos modelos suponen una distribución totalmente al azar de moléculas y/o segmentos, y calculan en consecuencia a la entropía de exceso para una mezcla totalmente aleatoria; simultáneamente suponen una energía de interacción que, si bien es diferente de cero, no afecta a la aleatoriedad de la mezcla. Sin embargo, utilizando los símbolos de Flory, si $\eta_{em} \neq (1/2)(\eta_{ee} + \eta_{mm})$ las interacciones entre grupos forzosamente deben resultar en algún tipo de orden, y en consecuencia la entropía de exceso resultará

siendo menor que la de la mezcla totalmente al azar; la mezcla real tenderá a la aleatoriedad a medida que la temperatura aumente.

Ya en 1952 Guggenheim había advertido acerca de este aspecto (4), y propuso considerar a su término de interacción ω como un valor de energía libre en lugar de una entalpía; su propuesta recibió un comentario irónico de parte de Prigogine (16). Flory adhirió a los argumentos de Guggenheim, y propuso sustituir a X_{12} en la ecuación de energía libre [3.27d] por

$$X_{12} = X_{12}^{\#} - Q_{12}\tilde{v}_2T \quad [4.2]$$

donde $X_{12}^{\#}$ y Q_{12} son independientes de la temperatura; al diferenciar respecto a temperatura se recupera [3.28c], pero con $X_{12}^{\#}$ sustituyendo a X_{12} . Esta sugerencia fue calificada por Barbe y Patterson (7d) como un intento empírico de tratar al orden dentro del modelo de Flory, que asume la total aleatoriedad no sólo en la contabilidad de contactos para calcular la energía configuracional sino también al calcular el número de configuraciones (ecuación [3.4] y subsiguientes en la sección IV.3).

Nuestros resultados pueden ajustarse muy bien a la ecuación [4.2] (ver Figura IV.11); si se exceptúan los solutos de menor retención (asociados a errores experimentales mayores) los coeficientes de correlación son mayores que 0.98. La introducción de $X_{12}^{\#}$ en la ecuación [3.28c] y la combinación de este resultado con el de [3.28b] resulta en entalpías de exceso que difieren de las experimentales en menos del 5%. Obviamente esta regresión adolece de las mismas deficiencias que la regresión de $\ln \gamma_1^{\infty}$ en función de $(1/T)$; en otras palabras, $X_{12}^{\#}$ y Q_{12} están afectados por una considerable incertidumbre. En consecuencia no es sorprendente que no se encuentre una relación definida entre los valores de X_{12} o de $X_{12}^{\#}$ y la estructura molecular de las parafinas: de acuerdo con la ecuación [4.1] los valores de X_{12} (o de $X_{12}^{\#}$) deberían incrementarse sensiblemente al ramificarse la cadena. Los valores de θ_e de soluto y solvente han sido aproximados por los cocientes de área superficial de grupos metilos a área superficial molecular total, calculados ambos a partir de las contribuciones de grupos funcionales estimadas por Bondi (17), y los intentos de regresión de X_{12} o $X_{12}^{\#}$ en función de $(\theta_{e1} - \theta_{e2})^2$ fracasaron.

En líneas generales, para todas las parafinas se encuentra que los valores de X_{12} son ligeramente mayores en TOT que en TAT, y que experimentan un incremento aún mayor al pasar de TOT a TLT. Su dependencia respecto a la temperatura (esto es, el

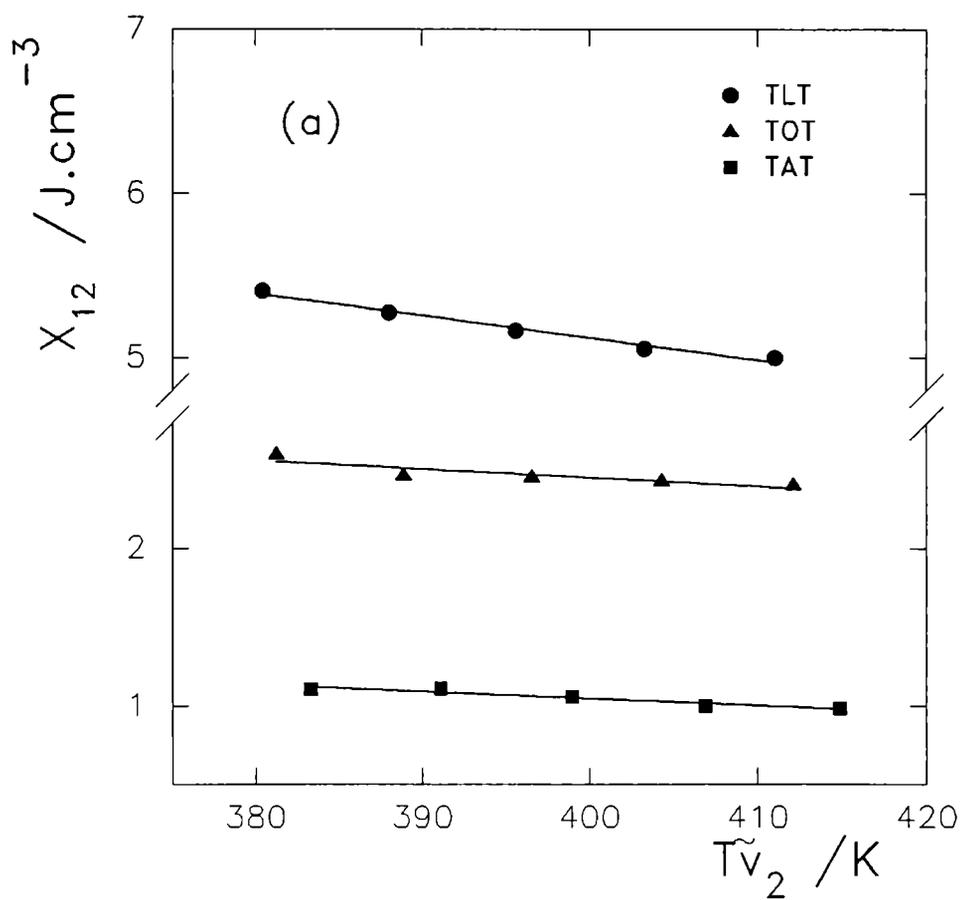


Figura IV.11(a). Gráficos de X_{12} en función de $\tilde{T}v_2$ de n-hexano en los tres solventes.

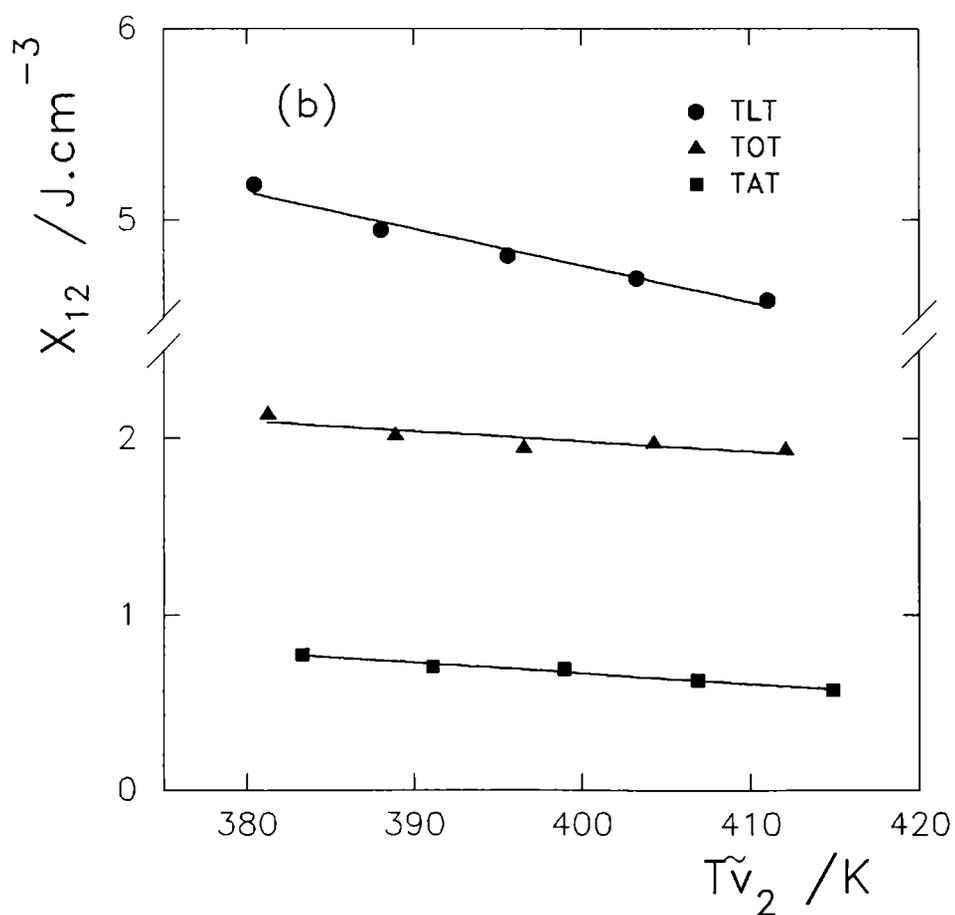


Figura IV.11(b). Gráficos de X_{12} en función de $\tilde{T}v_2$ de 3-metilpentano en los tres solventes.

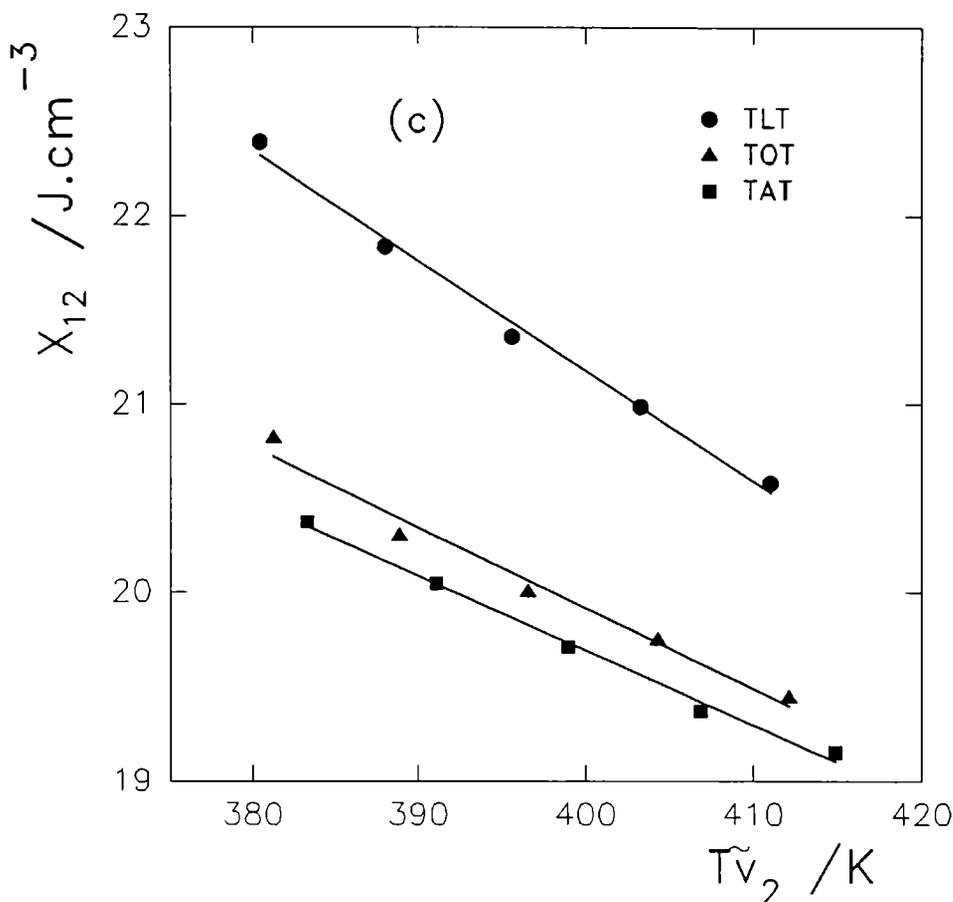


Figura IV.11(c). Gráficos de X_{12} en función de $\tilde{T}v_2$ de benceno en los tres solventes.

parámetro Q_{12}) evoluciona en la misma dirección. Se podría explicar esta tendencia por el incremento que, para una parafina dada, experimenta la diferencia $(\theta_{e1} - \theta_{e2})$ al pasar de TAT a TOT; pero al considerar los resultados en TLT no puede omitirse la posibilidad de un nuevo factor: la existencia de un cierto ordenamiento en el solvente puro (que no debe confundirse con el orden resultante de interacciones preferenciales en la mezcla). En la sección IV.2 se han mencionado los trabajos espectroscópicos de Bothorel y colaboradores y las investigaciones calorimétricas del grupo de Patterson (7), que conducen a atribuir a las parafinas normales con cadenas de longitud suficiente la existencia de orden de corto alcance, resultante del alineamiento de moléculas; de acuerdo con Patterson ese orden se rompe total o parcialmente en el mezclado con moléculas de geometría más globular, resultando en contribuciones positivas a la entalpía y a la entropía de exceso. Como ambas

contribuciones son de magnitud comparable, la contribución del proceso a la energía libre de exceso es pequeña (18), lo que determina que la medición de coeficientes de actividad no sea un buen método para detectar este efecto.

El grupo de Delmas (2,19) ha realizado determinaciones calorimétricas sobre mezclas de parafinas con una serie de compuestos del tipo R_4Sn . Su interpretación de los resultados es que las moléculas de TLT presentan un cierto ordenamiento en el estado puro; ese orden se perturba en el mezclado, y podría esperarse que la perturbación fuera más importante en el caso de parafinas ramificadas; esto no es detectado por nuestros resultados experimentales de X_{12} , si bien las entalpías de exceso de todos los hidrocarburos ramificados son mayores que las que presentan los isómeros lineales (ver Figura IV.6). Este resultado no es de extrañar dado el carácter de energía libre de X_{12} , y si se tienen presentes las observaciones de Patterson acerca de la magnitud de la entalpía y entropía residual en sistemas que involucran cadenas lineales. Por otro lado, la caída de X_{12} con la temperatura sería coherente con la existencia de orden en el solvente, dado que ese orden forzosamente debería reducirse al aumentar la temperatura, disminuyendo los efectos perceptibles en el mezclado. Desafortunadamente nuestros resultados no nos permiten discriminar entre las importancias relativas de los aportes de las interacciones de contacto y de la destrucción del orden pre-existente, ni tampoco desechar totalmente la existencia de orden en TOT. Por ese motivo hemos preferido designar como "residual" a la contribución a las propiedades termodinámicas de exceso que resulta de restar las contribuciones combinatoriales y de volumen libre de los valores experimentales.

De todos modos esas contribuciones residuales a los coeficientes de actividad son muy pequeñas en relación a las otras dos. En la Figura IV.12 se han representado los resultados para sistemas típicos, y de la misma se desprende que γ_1^∞ de las parafinas queda definido, básicamente, por los valores de $\gamma_1^\infty(\text{comb})$ y $\gamma_1^\infty(\text{fv})$. Por otro lado, confirmando esta tendencia, se observa que, al graficar la suma $[\ln \gamma_1^\infty(\text{comb}) + \ln \gamma_1^\infty(\text{fv})]$ en función de los volúmenes molares de los solutos para las tres fases tipo R_4Sn e incluso para TOTC se obtiene una representación que reproduce muy bien el comportamiento evidenciado en las Figuras IV.1 a IV.3 y IV.7 de la sección IV.1 (ver Figura IV.13). En realidad, un aspecto importante, y que será de utilidad con fines predictivos, es que $\ln \gamma_1^\infty(\text{res})$ varía muy poco para las distintas parafinas en una fase dada, y que es un valor muy pequeño tanto en TAT como en TOT. Los valores de las medias y las desviaciones estándar para las dieciocho parafinas en las tres fases a 50°C son

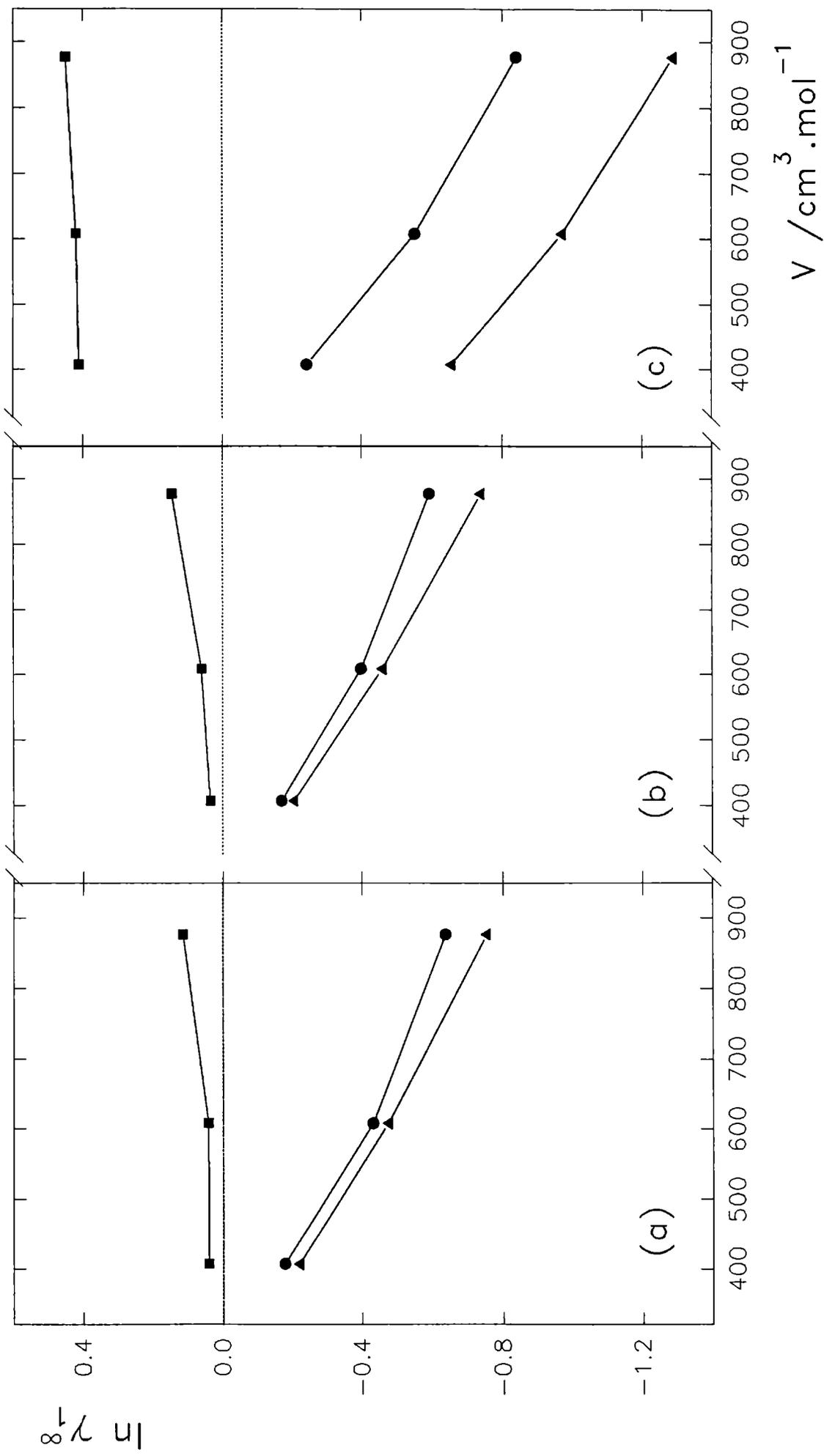


Figura IV.12. Representación de la importancia de las distintas contribuciones al coeficiente de actividad experimental en función del volumen molar del solvente para tres solutos típicos: (a) n-octano; (b) 2,2,4-trimetilpentano; (c) benceno. ● : experimental; ▲ : $\ln \gamma^\infty(\text{comb}) + \ln \gamma^\infty(\text{fv})$; ■ : $\ln \gamma^\infty(\text{res})$.

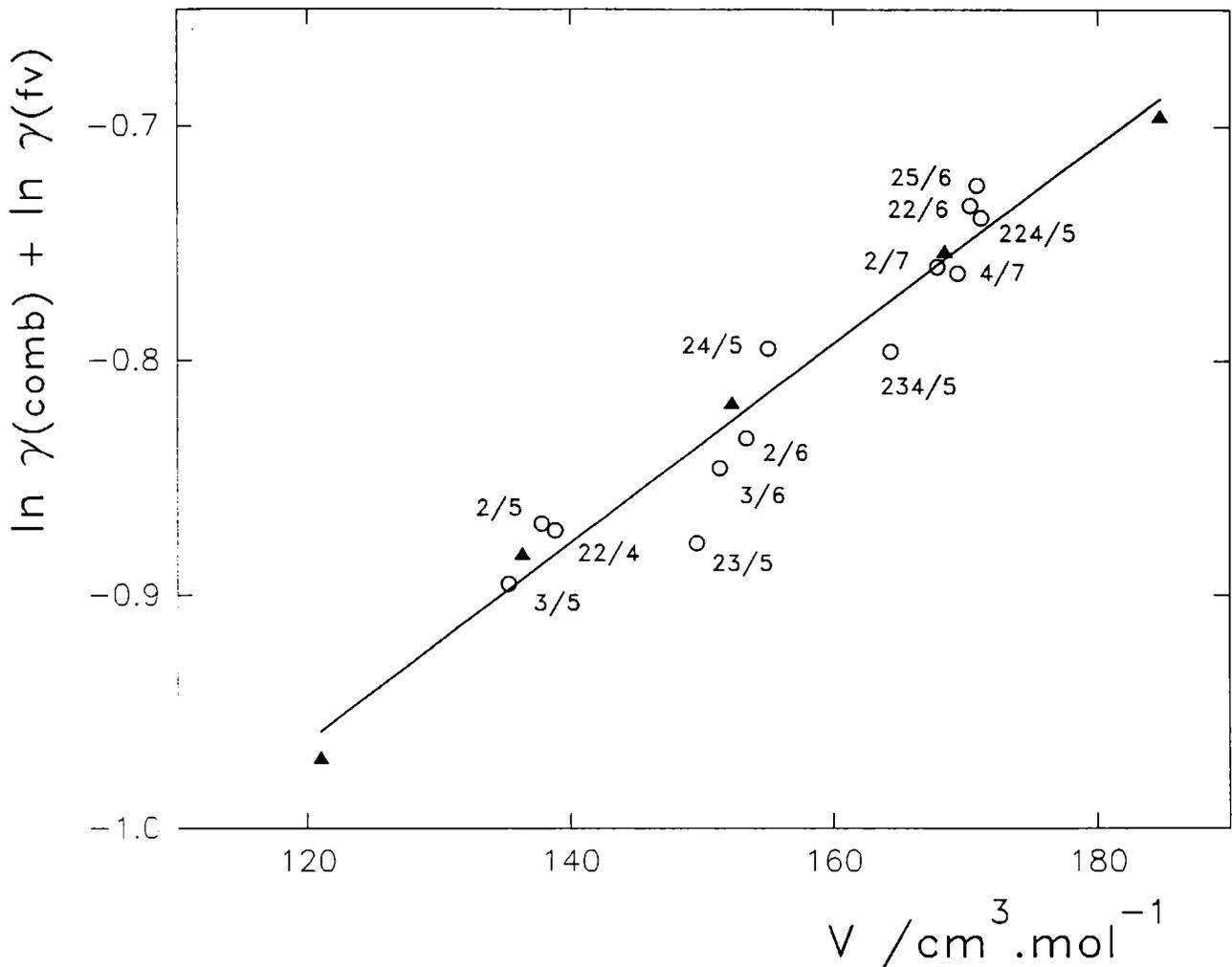


Figura IV.13. Coeficientes de actividad combinatorial y de volumen libre en función del volumen molar de los hidrocarburos alifáticos a 50°C en TL. ▲ : n-alcenos; ○ : alcenos ramificados.

TAT	$\ln \gamma_1^\infty(\text{res}) = 0.039$	$s = 0.013$
TOT	$\ln \gamma_1^\infty(\text{res}) = 0.068$	$s = 0.021$
TLT	$\ln \gamma_1^\infty(\text{res}) = 0.151$	$s = 0.027$

El comportamiento del ciclohexano en estas tres fases estacionarias es coincidente con el de las parafinas no cíclicas. Los coeficientes de actividad de los hidrocarburos aromáticos, lo mismo que los de las parafinas decrecen según

TAT > TOT > TLT. Los efectos combinatoriales son más importantes que en el caso de parafinas en razón del menor tamaño de las moléculas aromáticas; la energía libre residual es mucho más positiva que para parafinas (ver Figura IV.12(c)) y decrece al disminuir el carácter aromático del soluto, lo que sin duda es atribuible a interacciones químicas.

Comparación de los comportamientos de TOT y de TOTC

Es posible intentar una explicación de los comportamientos que surgen de las Figuras IV.8 y IV.9 (Sección IV.1) sobre las siguientes bases:

1. Los volúmenes reducidos de TOT y de TOTC son muy parecidos, por lo tanto las contribuciones de volumen libre para un soluto dado serán casi iguales en ambas fases (las diferencias son menores a 0.1 %).

2. El volumen de núcleo rígido del TOT es cerca de un 30 % mayor que el de TOTC; por lo tanto para un soluto dado, $\gamma_1^\infty(\text{comb})$ en TOT es alrededor de un 20 % menor que $\gamma_1^\infty(\text{comb})$ en TOTC.

3. Los coeficientes de actividad residuales de las parafinas en TOTC son entre un 20 y un 30 % más altos que en TOT; como era previsible, la fase polar es un solvente menos propicio que el TOT para solutos no polares. Es llamativa la constancia de $\gamma_1^\infty(\text{res})$ para las parafinas en TOTC: para diecisiete solutos la media a 50 °C es 1.314 y la desviación estándar 0.022.

4. Como consecuencia de 1., 2. y 3., los coeficientes de actividad de las parafinas son más altos en TOTC que en TOT.

5. Los hidrocarburos aromáticos, en cambio, presentan un coeficiente de actividad residual menor en TOTC que en TOT, resultado de las interacciones entre la molécula polar y el núcleo bencénico. Como consecuencia de los efectos combinatorial y residual opuestos, los coeficientes de actividad en ambas fases son prácticamente coincidentes.

6. Las interacciones de tipo químico se manifiestan también en la comparación de las entalpías de exceso: el mezclado de parafinas con TOT es atérmico o débilmente endotérmico, y fuertemente endotérmico con TOTC. En cambio las entalpías de exceso de los aromáticos son igualmente endotérmicas en los dos solventes.

IV.5. El modelo de Sanchez y Lacombe.

Fluidos Puros.

La teoría de Sanchez y Lacombe describe al fluido puro en términos de un retículo de N_r sitios en el que se distribuyen N moléculas de r -mero y N_o sitios vacíos o "agujeros" (15). La existencia de éstos últimos introduce la posibilidad de cambios de volumen, a diferencia de retículos clásicos, como los de Guggenheim (4) o de Flory (3), que son incompresibles.

Aplica en la solución del problema el colectivo isotérmico isobárico, cuya función de partición configuracional es

$$\Delta(N,P,T) = \sum_V \sum_E \Omega(N,V,E) e^{-(E + PV)/kT} \quad [5.1]$$

en la que Ω es el número de configuraciones disponibles para un sistema de N moléculas cuya energía configuracional y volumen son E y V , respectivamente. Las sumatorias deben extenderse a todos los valores de E y de V .

Cada segmento del r -mero ocupa un sitio en el retículo, cuyo número total de sitios N_r será

$$N_r = N_o + rN \quad [5.2]$$

El retículo tiene un número de coordinación z . Cada molécula realiza qz contactos con segmentos de otras moléculas o con agujeros, y el número total de contactos establecidos en el retículo será $zN_r/2$. Para moléculas no cíclicas, lineales o ramificadas, es

$$qz = r(z - 2) + 2 \quad [5.3]$$

Cada molécula está caracterizada por:

- un número de simetría σ , que en el caso de moléculas lineales es igual a 1 o 2, según sus extremos sean o no distinguibles;
- un parámetro de flexibilidad, δ , definido como el número de formas en que la molécula como un todo puede disponerse sobre un retículo vacío una vez que uno de sus segmentos se ha fijado en un sitio. δ es una medida de los grados internos de libertad y para un r -mero lineal y flexible tiene un valor máximo de $z(z-1)^{r-2}$ (este

valor incluye configuraciones prohibidas con ocupación múltiple de un sitio). Se supone que δ es independiente de P y T.

Se desconoce aún una solución exacta para el cálculo del número de configuraciones disponibles en un retículo de estas características. Guggenheim (4), Huggins (20) y Miller (21) obtuvieron soluciones aproximadas que, en el límite de valores elevados de z , adoptan la forma

$$\Omega = (1/f_0)^{N_0} (\omega/f)^N \quad [5.4]$$

en la que f_0 y f representan las fracciones de sitios vacíos y ocupados

$$f_0 = N_0/N_r \quad f = rN/N_r \quad [5.5]$$

$$\text{y} \quad \omega = \delta r / \sigma e^{r-1} \quad [5.6]$$

La ecuación [5.4] se conoce como "aproximación de Flory" por ser éste quien la dedujo por primera vez (3). En realidad ninguno de los autores precedentes consideró la existencia de agujeros; N_0 representaba para ellos el número de moléculas de solvente. Cálculos practicados con la ecuación original de Guggenheim (z finito) y con la ecuación [5.4] dan resultados muy parecidos (4); además la ecuación [5.4] es aplicable a moléculas de cualquier geometría.

Se designa v^* al volumen de un segmento molecular en el estado de empaquetamiento máximo (e.m.); v^* es también el volumen de un sitio vacío. El volumen rv^* de una molécula en estado e.m. es independiente de la T y P, y el volumen del sistema en ese estado será

$$V^* = Nr v^* = NM/\rho^* \quad [5.7]$$

donde ρ^* es la densidad en el estado e.m. (valor ligeramente superior a la densidad del cristal), M es el peso molecular y N el número de moles. El volumen del sistema en determinadas condiciones de P y T será definido por N_0 ,

$$V = (N_0 + rN)v^* = N_r v^* = V^*/f \quad [5.8]$$

Si se supone una distribución totalmente al azar de moléculas y sitios vacíos, y que solo contribuyen a la energía configuracional los contactos entre segmentos

adyacentes de distintas moléculas, se obtiene la expresión

$$E = -(z/2) N_r \epsilon^2 = -rNf\epsilon^* \quad [5.9]$$

donde ϵ es la energía de interacción entre dos segmentos y $\epsilon^* = z\epsilon/2$ es la energía necesaria para crear un agujero.

Una vez definidos N , r , v^* y ϵ^* , los valores de Ω , N y E dependerán solo de N_0 ; por lo tanto la sumatoria doble para los valores posibles de E y V en la función de partición [5.1] puede sustituirse por una sumatoria simple para todos los valores posibles de N_0 :

$$\Delta(N,P,T) = \sum_{N_0=0}^{\infty} \Omega e^{-(E + PV)/kT} \quad [5.10]$$

La función de partición esta relacionada con la energía libre de Gibbs, G , por

$$G = -kT \ln \Delta(N,P,T) \quad [5.11]$$

La aplicación de la aproximación del término máximo nos lleva rápidamente a la ecuación de estado: a) se iguala la energía libre al logaritmo del término genérico

$$G = E + PV - kT \ln \Omega \quad [5.12]$$

b) se sustituye en [5.12] a Ω , V y E por sus expresiones [5.4], [5.8] y [5.9], obteniéndose

$$\tilde{G} = -\tilde{\rho} + \tilde{P} \tilde{v} + \tilde{T}[(\tilde{v} - 1) \ln (1 - \tilde{\rho}) + 1/r \ln \tilde{\rho}/\omega] \quad [5.13]$$

donde se ha definido

$$\tilde{G} = G/rN\epsilon^* \quad [5.14]$$

$$\tilde{T} = T/T^* \quad \text{para} \quad T^* = \epsilon^*/k \quad [5.15]$$

$$\tilde{P} = P/P^* \quad \text{para} \quad P^* = \epsilon^*/v^* \quad [5.16]$$

$$\tilde{\rho} = 1/\tilde{v} = \rho/\rho^* \quad \text{para} \quad V^* = rNv^* \quad [5.17]$$

c) se minimiza G respecto de N_0 (a T, P y N constantes) obteniéndose la ecuación de estado del fluido

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} [\ln (1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r)\tilde{\rho}] = 0 \quad [5.18]$$

El fluido queda caracterizado por los tres parámetros moleculares v^* , ϵ^* y r o alternativamente por los tres parámetros de reducción ρ^* , T^* y P^* . Las siguientes ecuaciones deducidas del modelo se utilizan en el cálculo de los parámetros correspondientes a sustancias de bajo peso molecular:

$$[2 \Delta E_v/RT - \ln (v_v/v_l)] [\tilde{\rho} + \ln (1 - \tilde{\rho})] - [\Delta E_v/RT - 1] \tilde{\rho} \ln (1 - \tilde{\rho}) = 0 \quad [5.19a]$$

$$r = \frac{\Delta H_v/RT - \ln (v_v/v_l)}{1 + (\tilde{v} - 1) \ln (1 - \tilde{\rho})} \quad [5.19b]$$

$$\Delta E_v = -r\epsilon^* (\tilde{\rho}_v - \tilde{\rho}) \approx r\epsilon^*\tilde{\rho} \quad [5.19c]$$

en las que ΔH_v y ΔE_v son la entalpía y la energía de evaporación, v_v y v_l los volúmenes específicos de vapor y de líquido, y $\tilde{\rho}_v$ y $\tilde{\rho}$ las densidades reducidas de ambas fases.

En el caso de líquidos de alto peso molecular, para los cuáles no existen datos de calores de evaporación o de presión de vapor, se hace $\tilde{P} = 0$ en [5.18] y la ecuación resultante se ajusta a datos de densidad a varias temperaturas y a presión cercana a la atmosférica por algún método de regresión no lineal.

Extensión a mezclas.

El sistema se describe como un retículo en el que se ubican N_1 moléculas de r_1 -mero, ... , N_k moléculas de r_k -mero y N_0 sitios vacíos (21,22). El número total de segmentos es

$$\sum_i r_i N_i = N \sum_i x_i r_i = rN \quad [5.20]$$

donde $x_i = N_i/N$. El volumen V y el volumen en el estado de e.m. V^* de la mezcla son

$$V^* = rNv^* \quad [5.21]$$

$$V = (N_o + rN)v^* \quad [5.22]$$

donde v^* es el volumen por segmento para la mezcla en el estado de e.m.; como cada componente tiene un valor propio de v_i^* , la definición de v^* demanda la introducción de reglas de combinación:

1. Si una molécula de i ocupa en el estado puro r_i^o sitios y tiene un volumen de e.m. $r_i^o v_i^*$, en la mezcla ocupará r_i sitios y tendrá un volumen de e.m. igual que en el estado puro

$$r_i^o v_i^* = r_i v^* \quad [5.23]$$

Esta regla garantiza la aditividad de los volúmenes e.m.:

$$\sum_i r_i^o v_i^* N_i = \sum_i N_i r_i v^* = V^*$$

2. El número total de contactos en la mezcla en estado de e.m. es igual a la suma de los contactos de los componentes en sus respectivos estados de e.m.:

$$(z/2) \sum_i r_i N_i = (z/2) \sum_i r_i^o N_i = (z/2) rN \quad [5.24]$$

De [5.21], [5.23] y [5.24],

$$v^* = \frac{\sum_i r_i^o v_i^* N_i}{\sum_i r_i N_i} = \sum_i \phi_i^o v_i^* \quad [5.25]$$

donde $\phi_i^o = r_i^o N_i / \sum_i r_i^o N_i$. La fracción f_i de sitios ocupados por segmentos de tipo i en la mezcla es

$$f_i = \frac{r_i N_i}{N_o + rN} = \phi_i / \tilde{v} = \phi_i \tilde{\rho} \quad [5.26]$$

donde $\phi_i = r_i N_i / \sum_i r_i N_i$.

La energía configuracional E de la mezcla se define por analogía con [5.9], y en el límite de $z \rightarrow \infty$, es

$$E = -rN\tilde{\rho}\epsilon^* \quad [5.27]$$

Por [5.16] es $\epsilon^* = P^* v^*$, siendo que v^* de la mezcla está especificado en [5.25] y P^* es definido por

$$P^* = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j P_{ij}^* \quad [5.28]$$

Para una mezcla binaria:

$$P^* = \phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - \phi_1 \phi_2 \Delta P^* \quad [5.29]$$

$$\Delta P^* = P_1^* + P_2^* - 2 P_{12}^* = P_1^* + P_2^* - 2 \xi (P_1^* P_2^*)^{1/2} \quad [5.30]$$

ΔP^* (o alternatively el parámetro adimensional ξ que mide desviaciones respecto de la media geométrica) es el único parámetro que se introduce en el tratamiento de mezclas binarias.

El número Ω de configuraciones disponibles, en el límite de z elevado es

$$\Omega = (1/f_o)^{N_o} \prod_{i=1}^k (\omega_i/f_i)^{N_i} \quad [5.31]$$

$$\omega_i = \delta_i r_i / \sigma_i e_i^{r_i-1} \quad [5.32]$$

Introduciendo en [5.12] las ecuaciones [5.22], [5.27] y [5.31] se obtiene

$$G/rN\varepsilon^* = \tilde{G} = -\tilde{p} + \tilde{P} \tilde{v} + \tilde{T} \left[(\tilde{v} - 1) \ln (1 - \tilde{\rho}) + 1/r \ln \tilde{\rho} + \sum_i \frac{\phi_i}{r_i} \ln \frac{\omega_i}{\phi_i} \right] \quad [5.33]$$

donde \tilde{p} , \tilde{P} , \tilde{v} y \tilde{T} se obtienen de las definiciones [5.14] a [5.17], utilizando los parámetros de reducción de la mezcla. La minimización de G respecto a N_o resulta en una ecuación de estado coincidente con la del fluido puro (ecuación [5.18]).

El potencial químico se obtiene a partir de [5.33]; la diferenciación respecto a N , a T, P y N_2 constantes, resulta, luego de considerable álgebra, en

$$\begin{aligned} \mu_1 = RT & [\ln \phi_1 + \phi_2(1 - r_1/r_2) + \\ & + RT r_1^{\circ} \{ -\tilde{\rho}/\tilde{T}_1 + \tilde{P}_1 \tilde{v}/\tilde{T}_1 + \tilde{v} [(1 - \tilde{\rho}) \ln (1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho}/r_1^{\circ} \ln \tilde{\rho}/\omega_1] \} \\ & + r_1^{\circ} \tilde{\rho} \phi_2^2 v_1^* \Delta P^* \end{aligned} \quad [5.34]$$

El potencial químico del componente 1 puro se obtiene haciendo $\phi_1 = 1$ en [5.34], y la actividad en la mezcla será $a_1 = \gamma_1 x_1$

$$\mu_1 - \mu_1^{\circ} = RT \ln a_1 = RT \ln (\gamma_1 x_1)$$

El límite de este resultado para $x_1 \rightarrow 0$ nos da el coeficiente de actividad del componente 1 a dilución infinita en el componente 2:

$$RT \ln \gamma_1^{\infty} = G_1^{E,\infty} = \Delta G(\text{comb}) + \Delta G(\text{fv}) + \Delta G(\text{res}) \quad [5.35a]$$

$$\Delta G(\text{comb}) = RT \ln \gamma_1^{\infty}(\text{comb}) = RT [\ln (V_1^*/V_2^*) + 1 - (V_1^*/V_2^*)] \quad [5.35b]$$

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{fv}) = RT \ln \gamma_1^{\infty}(\text{fv}) = RT r_1^{\circ} & [(\tilde{\rho}_1 - \tilde{\rho}_2)/\tilde{T}_1 + (\tilde{v}_2 - 1) \ln (1 - \tilde{\rho}_2) + \\ & + (\tilde{v}_1 - 1) \ln (1 - \tilde{\rho}_1) + 1/r_1^{\circ} \ln (\tilde{\rho}_2/\tilde{\rho}_1)] \end{aligned} \quad [5.35c]$$

$$\Delta G(\text{res}) = RT \ln \gamma_1^{\infty}(\text{res}) = V_1^* \tilde{\rho}_2 \Delta P^* \quad [5.35d]$$

La entalpía molar parcial de exceso del componente 1 a dilución infinita es

$$H_1^{E,\infty} = \Delta H(\text{fv}) + \Delta H(\text{res}) \quad [5.36a]$$

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{fv}) = R r_1 \{ T_1^* (\tilde{\rho}_1 - \tilde{\rho}_2) + T (\alpha_1 \tilde{\rho}_1 - \alpha_2 \tilde{\rho}_2) + T^2 [(\alpha_1/\tilde{\rho}_1) \ln (1 - \tilde{\rho}_1) \\ - (\alpha_2/\tilde{\rho}_2) \ln (1 - \tilde{\rho}_2) + (\alpha_1 - \alpha_2)(1 - 1/r_1)] \} \end{aligned} \quad [5.36b]$$

$$\Delta H(\text{res}) = V_1^* \tilde{\rho}_2 (1 + \alpha_2 T) \Delta P^* \quad [5.36c]$$

Excepto las expresiones para $\Delta G(fv)$ y para $\Delta H(fv)$, existe una gran similitud entre estos resultados y las respectivas expresiones en el modelo de Flory; debe recordarse que los parámetros de reducción de ambos modelos tienen diferentes orígenes.

IV.6. Aplicación del modelo de Sanchez y Lacombe

Parámetros de reducción

Los parámetros de reducción ρ^* , T^* y P^* para los solutos se obtuvieron utilizando las ecuaciones [5.19]. Los calores de evaporación y volúmenes específicos de líquidos y vapores en equilibrio se obtuvieron de las compilaciones de Dreisbach (22) o Timmermans (11). Los resultados que aparecen en la Tabla IV.3 corresponden a valores obtenidos a partir de datos a 25 °C, y son coincidentes con los reportados por Sanchez y Lacombe (15). Las deficiencias del modelo se manifiestan en una cierta dependencia de los valores de T^* y P^* (no así de ρ^*) respecto de la temperatura a que corresponden los datos experimentales empleados en el ajuste, como se pudo comprobar al repetir los cálculos con datos obtenidos a 50 °C; estas variaciones de los parámetros de reducción no alteran las conclusiones resultantes de la aplicación del modelo.

Para el cálculo de los parámetros de reducción de los solventes se ajustaron los datos experimentales de densidad (capítulo II) a la ecuación de estado [5.18], haciendo $\tilde{P} \approx 0$; este criterio está plenamente justificado por los elevados valores de P^* que surgen del modelo. El ajuste se realizó aplicando dos métodos diferentes: la técnica Simplex (23) y el algoritmo de Marquardt-Levenberg (24). En ambos casos se constató una total indiferencia del ajuste a los valores del parámetro r . El segundo de los métodos mencionados, que acabó siendo usado en forma casi exclusiva en razón de su mucho mayor velocidad de convergencia y a tenerlo implementado en un programa muy eficiente que estima los coeficientes de variación de los parámetros, daba los mismos resultados de ρ^* y T^* cualquiera fuera el valor de r que se insertara en [5.18]. Sanchez y Lacombe propusieron hacer $r \rightarrow \infty$ en el cálculo de parámetros de reducción de polímeros (25); este criterio, que no está justificado a la luz del tamaño de las moléculas empleadas aquí como fases estacionarias acabó siendo aplicado como única alternativa. Se sustenta en que: a) el único parámetro de reducción del

TABLA IV.3. Parámetros de reducción de los componentes puros según la teoría de Sanchez y Lacombe.

COMPONENTE	ρ^* (g.cm ⁻³)	P^* (atm)	T^* (K)
5	0.758	3029	442
6	0.779	3085	459
2/5	0.775	2907	456
3/5	0.784	2965	463
22/4	0.773	2680	456
7	0.796	3127	472
2/6	0.793	2969	469
3/6	0.801	3017	471
23/5	0.806	2945	479
24/5	0.790	2798	465
8	0.809	3158	481
2/7	0.807	3013	478
4/7	0.813	3034	480
22/6	0.806	2830	476
25/6	0.804	2867	475
224/5	0.800	2628	481
234/5	0.826	2930	488
9	0.821	3193	488
1=8	0.826	3229	478
c-6	0.890	3667	501
Bz	1.000	4538	507
Tol	0.973	4179	525
Et-Bz	0.969	4020	530
TAT	1.112	—	539
TOT	1.044	—	560
TLT	1.005	—	567
TOTC	1.154	—	552

solvente necesario para aplicar las ecuaciones del potencial químico y entalpía molar parcial del soluto a dilución infinita es ρ_2^* ; b) los valores de ρ^* y T^* así calculados permiten una excelente predicción no sólo de los volúmenes molares de los cuatro solventes, sino también de sus coeficientes de expansión térmica. Volveremos sobre este tema durante la discusión del ajuste de los resultados experimentales para sistemas binarios.

Extensión a mezclas. Comparación con el modelo de Flory.

Las contribuciones combinatorial y de volumen libre a la energía libre de exceso se calcularon mediante las ecuaciones [5.35b] y [5.35c], con los parámetros de reducción reunidos en la Tabla IV.3. Al igual que en el modelo de Flory, denominamos "residual" a la contribución obtenida por diferencia entre los datos experimentales y las dos contribuciones citadas. En base a los resultados obtenidos se pueden hacer algunas comparaciones:

1. La expresión para la energía libre combinatorial debida a este modelo es análoga a la de Flory y , si bien el volumen de empaquetamiento máximo, V_i^* , definido por la ecuación [5.7] es diferente al volumen característico de Flory, los cocientes V_1^*/V_2^* obtenidos de ambos modelos son casi idénticos, resultando en valores iguales de $\Delta G(\text{comb})$.

2. Las expresiones de Sanchez y Lacombe para la contribución por volumen libre tanto a la energía libre de exceso como a la entalpía de exceso son, en cambio, bien diferentes de las obtenidas por medio de las ecuaciones [3.27c] y [3.28b]. En la Figura IV.14 se representaron los valores de $\Delta G(\text{fv})$ resultantes de ambas teorías en las cuatro fases estacionarias. La gran dispersión de puntos observada en las gráficas es atribuible a deficiencias en las ecuaciones de estado, en las reglas de combinación definidas para las mezclas y también en la estimación de los parámetros moleculares de los componentes de la mezcla. A pesar de esto, existe una correlación entre pares de valores; siendo siempre mayores los valores obtenidos del modelo de Flory.

3. Considerando que $\tilde{\rho}_i = 1/\tilde{v}_i$, las expresiones para la contribución residual originadas en ambos modelos son coincidentes, con ΔP^* desempeñando un rol equivalente al de X_{12} . Sin embargo, como en ambos casos se obtienen de la diferencia con los resultados experimentales y siendo menores los $\Delta G(\text{fv})$ en el modelo de Sanchez y Lacombe, las energías libres residuales son siempre más positivas que las obtenidas por el modelo de Flory; también en este modelo se obtuvieron valores muy parecidos

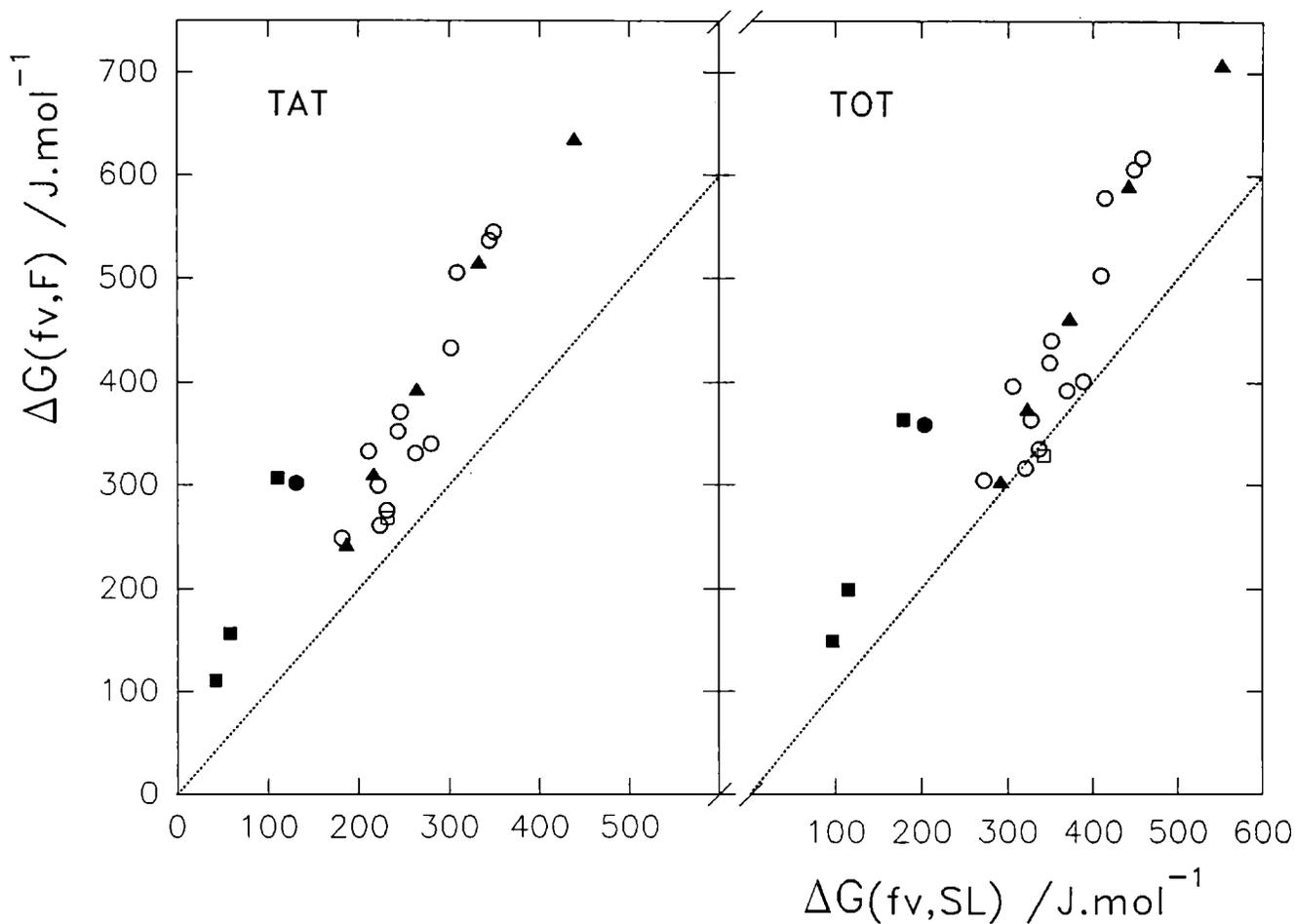


Figura IV.14 (a) y (b). Contribución por volumen libre a la energía libre molar parcial de exceso en la teoría de Flory en función del valor correspondiente a la teoría de Sanchez y Lacombe en TAT y en TOT. ▲ : n-parafinas; ○ : parafinas ramificadas ■ : hidrocarburos aromáticos; □ : 1-octeno; ● : ciclohexano.

para todas las parafinas en los solventes tipo R_4Sn . Las medias y las desviaciones estándar de los valores de $\ln \gamma^\infty(\text{res})$ a 50°C son:

TAT	$\ln \gamma^\infty(\text{res})$	= 0.0769	s = 0.0200
TOT	$\ln \gamma^\infty(\text{res})$	= 0.0958	s = 0.0332
TLT	$\ln \gamma^\infty(\text{res})$	= 0.1841	s = 0.0398

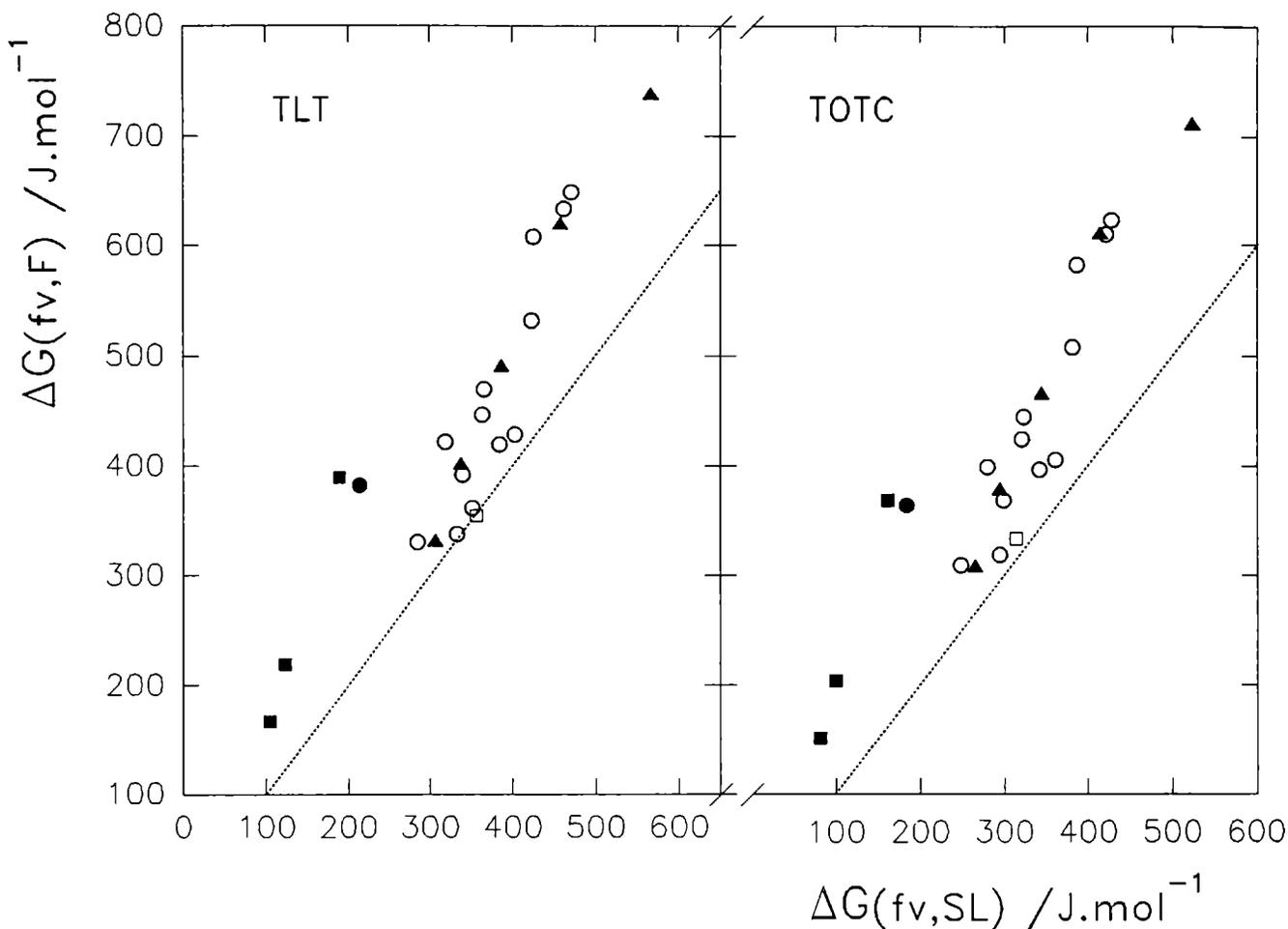


Figura IV.14 (c) y (d). Contribución por volumen libre a la energía libre molar parcial de exceso en la teoría de Flory en función del valor correspondiente a la teoría de Sanchez y Lacombe en TLT y en TOTC. ▲ : n-parafinas; ○ :parafinas ramificadas; ■ : hidrocarburos aromáticos; □ : 1-octeno; ● : ciclohexano.

4. El parámetro binario ΔP° (cuyo valor para cada mezcla se informa en la Tabla IV.4) exhibe el mismo comportamiento que X_{12} : disminuye cuando aumenta la temperatura, y las entalpías de mezcla calculadas usando el valor de ΔP° obtenido de energías libres en combinación con las ecuaciones [5.36] son muy inferiores a las experimentales. Si ΔP° se trata de la misma manera que X_{12} , representando la

TABLA IV.4. Parámetros binarios ΔP^* (atm) a 50°C

SOLUTO	TAT	TOT	TLT	TOTC
5	39.5	51.2	79.7	104.7
6	24.6	32.8	56.0	83.8
2/5	27.0	36.2	61.8	91.9
3/5	22.7	30.2	54.5	86.0
22/4	25.0	35.7	62.8	86.3
7	18.7	21.9	39.4	74.5
2/6	19.0	24.2	45.7	77.5
3/6	17.8	19.7	40.4	69.1
23/5	11.3	14.4	35.7	64.2
24/5	21.2	27.6	50.4	80.5
8	15.7	12.9	29.4	64.9
2/7	13.7	15.9	34.1	—
4/7	13.1	14.9	31.9	66.0
22/6	12.8	20.0	39.7	70.2
25/6	14.7	20.3	39.8	70.4
224/5	15.8	19.2	37.6	64.0
234/5	8.46	6.85	23.4	59.1
9	13.4	10.8	23.8	60.5
1=8	18.3	15.7	33.2	52.2
C-6	19.5	26.8	51.4	72.6
Bz	176.8	177.3	189.8	102.6
Tol	114.2	105.6	115.1	60.5
Et-Bz	96.2	85.3	95.6	53.5

dependencia con la temperatura por medio de una expresión del tipo

$$\Delta P^{\circ} = \Delta P^{\#} - QT/\tilde{\rho}_2 \quad [6.1]$$

en la cual se definieron los parámetros $\Delta P^{\#}$ y Q , independientes de la temperatura, se encuentra que los resultados experimentales se ajustan muy bien a la ecuación [6.1], con excepción de los solutos más volátiles (y por lo tanto con tiempos de retención menores); los coeficientes de correlación fueron superiores a 0.96.

5. Si bien los parámetros $X_{12}^{\#}$ y $\Delta P^{\#}$ tienen orígenes diferentes, sus valores individuales son parecidos: la media del cociente $\Delta P^{\#}/X_{12}^{\#}$ para todos los sistemas ($n = 91$) es igual a 1.05 y la desviación estándar es 0.19.

En resumen, el modelo de Sanchez y Lacombe, basado en aproximaciones similares a las efectuadas por Flory, adolece de las mismas imperfecciones. Estas se ponen de manifiesto básicamente al extender la teoría correspondiente a las mezclas binarias, dado que la ecuación de estado para los solutos puros permite predecir densidades ortobáricas del vapor y del líquido y presiones de vapor con una buena aproximación (15), aún cuando los parámetros de reducción mostraron ser sensibles a la temperatura. La obtención de las ecuaciones de estado para la mezcla implica definir reglas arbitrarias, como la de mezclado aleatorio de segmentos y agujeros; como consecuencia, las energías libres residuales obtenidas (o bien los valores del parámetro ΔP°) no guardan una relación definida con la estructura molecular en los sistemas parafina + R_4Sn . La única tendencia clara observada es un aumento pequeño en el parámetro ΔP° para un mismo soluto al pasar de TAT a TOT, mientras que el incremento es significativo al considerar al TLT.

Posibilidad de predecir coeficientes de actividad.

Al comienzo de esta sección se comentó la imposibilidad de calcular el número de segmentos r del solvente siguiendo las propuestas de los autores, esto es, ajustando datos de densidad/temperatura a la ecuación de estado (ecuación [5.18]); razón por la cual la presión característica, P_2° , resulta inaccesible.

Un primer ensayo fue ajustar los valores del parámetro ΔP° calculados de $\gamma^{\infty}(\text{res})$ a 50 °C y de P_1° de todos los solutos parafínicos a un único valor de P_2° según la ecuación [5.30] suponiendo que se cumple la regla de la media geométrica ($\xi = 1$); sin embargo los residuos obtenidos fueron sensiblemente menores cuando se introdujo en la ecuación [5.30] al parámetro adimensional ξ junto con P_2° , aún a riesgo de

suponer que el apartamiento de la media geométrica es idéntico para todos los solutos. Martire (26), en una aplicación fundamentada en el modelo de Sanchez y Lacombe, a la predicción de coeficientes de partición gas-líquido en fases estacionarias parafínicas distinguió entre parafinas normales y ramificadas, calculando dos valores de ξ que entre sí difieren en un 3 %. A nuestro criterio esa diferencia no es significativa, y por el contrario, se pierde generalidad. En la Tabla IV.5 se informan los resultados de P_2° y de ξ obtenidos del ajuste de los veintitrés solutos en cada fase estacionaria; en TOTC se excluyeron del ajuste a los solutos aromáticos. El parámetro adimensional ξ muestra que los desvíos de la regla de Berthelot son de mayor importancia para los sistemas soluto + TLT. Cabe aclarar que si bien el ajuste se efectuó con los valores de ΔP° obtenidos de $\Delta G(\text{res})$ a 50 °C, las variaciones de ΔP° con la temperatura observadas son del mismo orden que las diferencias entre los ΔP° experimentales y los calculados, de modo que entendemos que los parámetros del ajuste P_2° y ξ obtenidos a la temperatura media del intervalo son satisfactorios.

La presión característica P_2° , en conjunto con las ecuaciones [5.15] a [5.17] permiten obtener el número de segmentos del solvente, r_2 ; los resultados, que se informan en la Tabla IV.5, muestran que r_2 es igual a $(N + 5)$ para los solventes $R_4\text{Sn}$ y a $(N + 6)$ para TOTC; valores razonablemente lógicos en relación al tamaño de las moléculas.

Tabla IV.5. Parámetros de ajuste P_2° y ξ . Número de segmentos del solvente, r_2 .

	TAT	TOT	TLT	TOTC
P_2° (atm)	3019.	3067.	3132.	3208.
C.V.% ^a	2.5	3.6	4.7	4.1
ξ	0.99744	0.99686	0.99373	0.98958
C.V.%	0.032	0.052	0.091	0.070
r_2	25	37	53	30

a: coeficientes de variación.

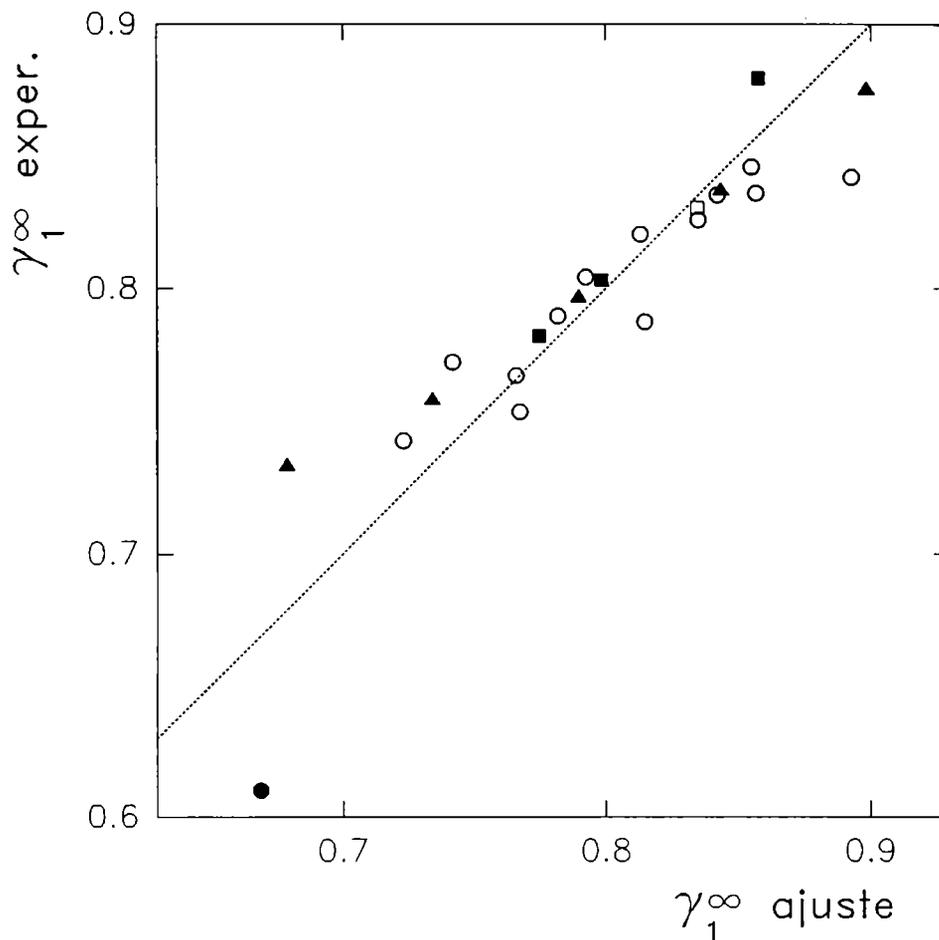


Figura IV.15. Coeficientes de actividad del soluto a dilución infinita en TAT experimentales en función de los valores predichos por el modelo de Sanchez y Lacombe. ▲ : n-parafinas; ○ : hidrocarburos ramificados; ■ : hidrocarburos aromáticos; □ : 1-octeno; ● : ciclohexano.

En las Figuras IV.15 a IV.18 se representaron los coeficientes de actividad experimentales en función de los valores calculados en las cuatro fases estacionarias haciendo uso de las expresiones [5.35]; el trazo continuo corresponde a una recta de pendiente unitaria. Las gráficas permiten decir que la predicción de coeficientes de actividad que se puede efectuar según el modelo de Sanchez y Lacombe y haciendo uso de los parámetros del solvente P_2^* y ξ es muy buena, aún considerando a los solutos

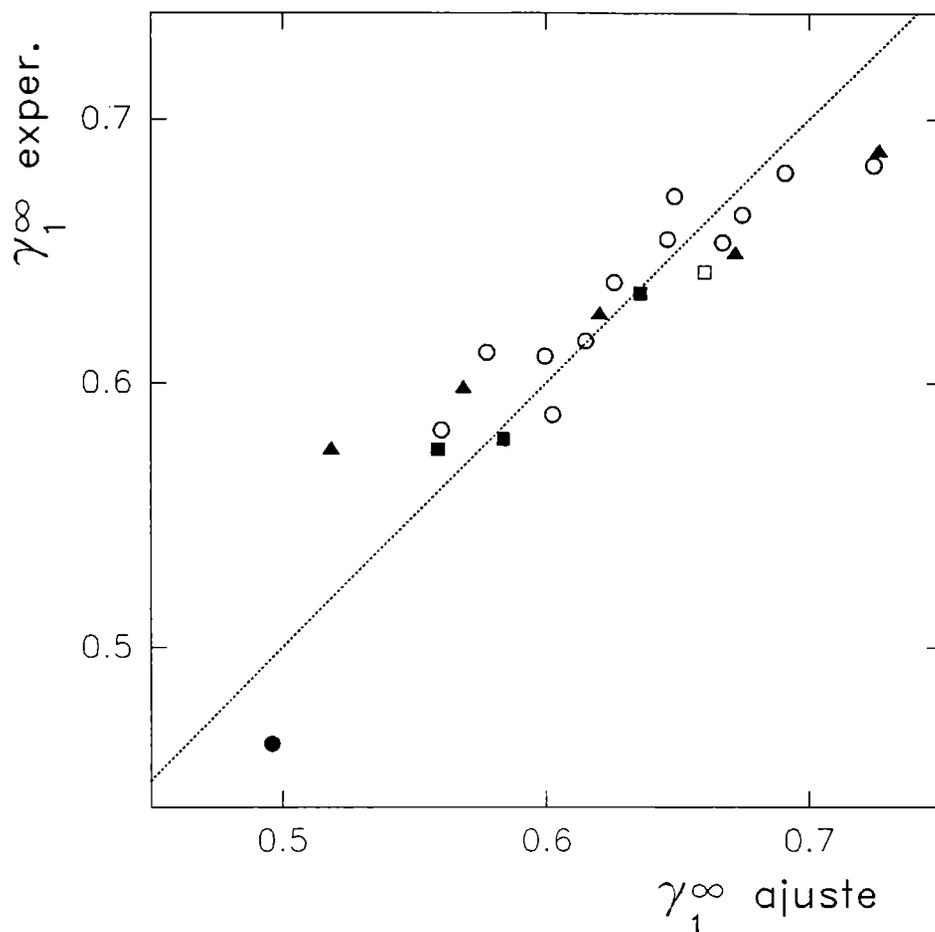


Figura IV.16. Coeficientes de actividad del soluto a dilución infinita en TOT experimentales en función de los valores predichos por el modelo de Sanchez y Lacombe. \blacktriangle : n-parafinas; \circ : hidrocarburos ramificados; \blacksquare : hidrocarburos aromáticos; \square : 1-octeno; \bullet : ciclohexano.

aromáticos en las fases R_4Sn , y a los alifáticos en TOTC. El conjunto de sistemas, excluyendo mezclas que involucren al n-pentano y a los ya mencionados sistemas hidrocarburo aromático + TOTC ($N = 84$), presenta una desviación promedio respecto de los resultados experimentales del 2.98%.

V.7. Aplicación analítica de resultados.

Con fines analíticos, ya sea para definir a que sustancia corresponde un pico incógnita o para programar u optimizar una separación, el conocimiento de datos de

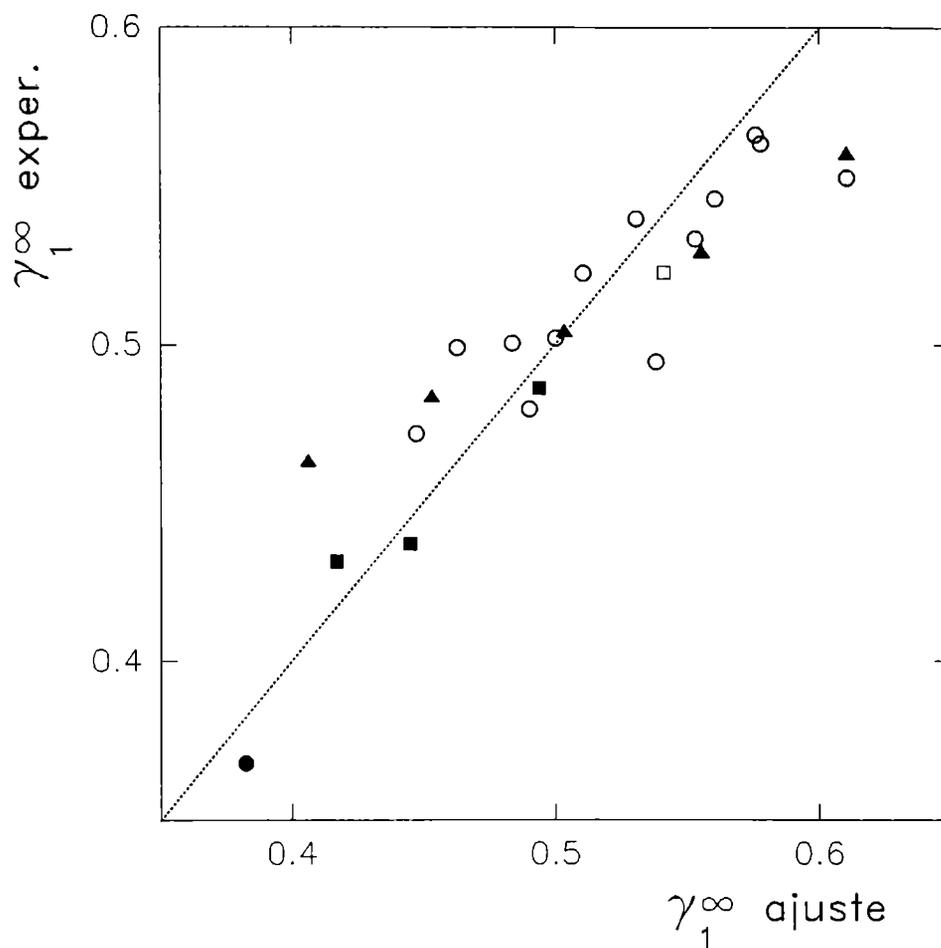


Figura IV.17. Coeficientes de actividad del soluto a dilución infinita en TLT experimentales en función de los valores predichos por el modelo de Sanchez y Lacombe. ▲ : n-parafinas; ○ : hidrocarburos ramificados; ■ : hidrocarburos aromáticos; ◻ : 1-octeno; ● : ciclohexano.

retención absoluta no es en general necesario. Los datos de retención relativa son suficientes y tienen la enorme ventaja de que se pueden medir experimentalmente con un error que es alrededor de un orden de magnitud inferior que el error de las determinaciones absolutas de retención.

La retención relativa de un par de solutos, en una fase estacionaria y a una temperatura dada, pueden expresarse como:

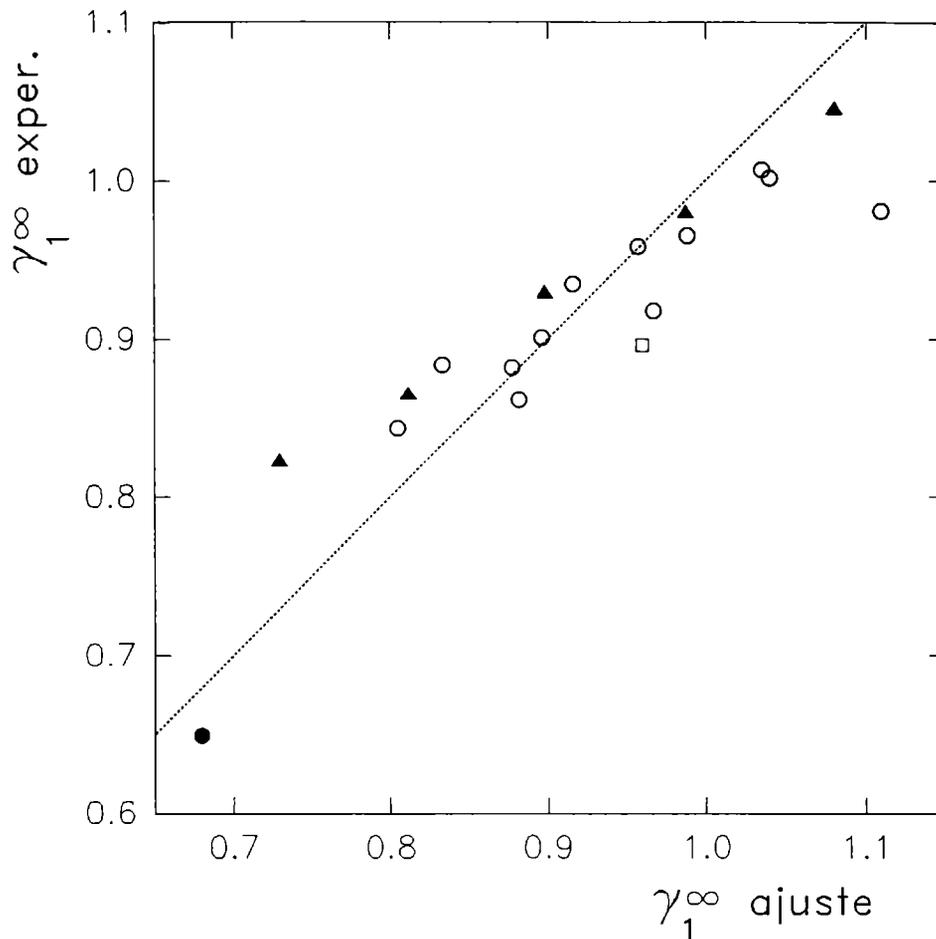


Figura IV.18. Coeficientes de actividad del soluto a dilución infinita en TOTC experimentales en función de los valores predichos por el modelo de Sanchez y Lacombe. ▲ : n-parafinas; ○ : hidrocarburos ramificados; ◻ : 1-octeno; ● : ciclohexano.

a. la retención relativa $\alpha_{2/1}$, definida por

$$\alpha_{2/1} = \frac{t_{R2} - t_o}{t_{R1} - t_o} = \frac{V_{N,2}}{V_{N,1}} = \frac{V_{g,2}}{V_{g,1}} \quad [7.1]$$

donde t_R , V_N y V_g representan tiempo de retención, volumen de retención neto y volumen de retención específico, t_o es el tiempo muerto, y los subíndices 1 y 2 identifican a los dos solutos. Combinando [7.1] con las ecuaciones [1.1] o [1.3] del

Capítulo III,

$$\alpha_{2/1} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^\circ}{\gamma_2^\infty P_2^\circ} \quad [7.2]$$

donde p_1° y p_2° son las presiones de vapor de ambos solutos a la temperatura de la columna.

b. Para sistematizar información de solutos pertenecientes a familias muy diversas suelen usarse los índices de retención de Kováts (referencia 14 del Capítulo I),

$$I_x = 100 N + 100 \frac{\log t_{R,x} - \log t_{R,N}}{\log t_{R,N+1} - \log t_{R,N}} = 100 N + 100 \frac{\log \alpha_{x/N}}{\log \alpha_{N+1/N}} \quad [7.3]$$

donde N y N + 1 son el número de átomos de carbono de los n-alcanos que eluyen de la columna en cuestión inmediatamente antes e inmediatamente después que la sustancia X.

De la evaluación de los índices de retención obtenidos para los sistemas estudiados en este trabajo se desprende que:

1. Las parafinas, consideradas individualmente, presentan índices de retención prácticamente iguales en las tres fases del tipo R_4Sn ; a su vez estos valores son muy parecidos a los medidos en TOTC. La máxima diferencia en el valor de I para un mismo soluto al considerar las cuatro fases estacionarias es de 6.5 unidades, y la media de las diferencias máximas (considerando todas las parafinas) es de 2.9 unidades.

2. Los índices de Kováts de los hidrocarburos aromáticos crecen en la dirección TAT < TOT < TLT < TOTC.

3. También ciclohexano y 1-octeno presentan índices muy parecidos en las tres fases tipo R_4Sn ; los índices en TOTC son sensiblemente superiores.

De los puntos anteriores puede deducirse que este análisis de retenciones relativas se ve acotado por el hecho de haberse estudiado el comportamiento retentivo de una sola familia de solutos (o si se quiere dos, considerando a los hidrocarburos aromáticos como segunda familia). Es obvio que los índices de retención de Kováts, al usar una escala de retención definida por el comportamiento de las n-parafinas, constituyen un parámetro tan normalizado que ha perdido sensibilidad para nuestros fines; sería necesario medir I con una incertidumbre menor que 0.01 unidades, lo cual está fuera de toda posibilidad experimental. Veremos en cambio que nuestro análisis

es capaz de predecir retenciones relativas, $\alpha_{2/1}$, con muy aceptable aproximación.

Predicción de retenciones relativas usando el modelo de Flory.

Al discutir en las secciones precedentes los resultados experimentales de γ_1^∞ en el marco del modelo de Flory se demostró que para mezclas R_4Sn + hidrocarburo alifático podía prescindirse de las contribuciones residuales sin incurrir en errores desmesurados (ver Figura IV.12). Lo que constituyó un impedimento a la hora de relacionar no idealidades con la estructura molecular de los solutos (por ejemplo, la imposibilidad de detectar relaciones definidas entre X_{12} y ramificación de las cadenas) resulta una ventaja en el momento de predecir retenciones relativas dado que estas, como veremos, pueden estimarse con buena aproximación a partir de las contribuciones combinatoriales y de volumen libre.

A su debido momento se indicó que las contribuciones $\ln \gamma^\infty(\text{res})$ eran pequeñas en TAT y en TOT, algo más importantes en TLT y en TOTC, y que en una fase estacionaria dada todas las parafinas presentaban valores muy cercanos de $\ln \gamma^\infty(\text{res})$ que, abandonando la escala logarítmica, pueden expresarse por sus medias y sus desviaciones estándar:

TAT	$\gamma^\infty(\text{res})$	= 1.04	s = 0.014
TOT	$\gamma^\infty(\text{res})$	= 1.07	s = 0.022
TLT	$\gamma^\infty(\text{res})$	= 1.16	s = 0.031
TOTC	$\gamma^\infty(\text{res})$	= 1.31	s = 0.022

Los valores de las desviaciones estándar indican una baja dispersión en los resultados. El coeficiente de actividad viene dado por el producto de los componentes de distinto origen:

$$\gamma^\infty = \gamma^\infty(\text{comb}) \gamma^\infty(\text{fv}) \gamma^\infty(\text{res}) \tag{7.4}$$

Despreciar los aportes residuales significa considerar $\gamma^\infty(\text{res}) = 1$; designando $\gamma^{\infty, \#}$ al valor así calculado,

$$\gamma^{\infty, \#} = \gamma^\infty(\text{comb}) \gamma^\infty(\text{fv}) \tag{7.5}$$

Todas las magnitudes absolutas calculadas usando $\gamma^{\infty, \#}$, como los volúmenes de retención específicos, presentarán diferencias importantes con los valores medidos

experimentalmente: desde aproximadamente un 4 % en TAT, hasta un 31 % en TOTC.

Cuando, en cambio, calculamos el cociente entre los coeficientes de actividad experimentales de un par de solutos en una misma fase, TOTC por ejemplo, podemos escribir:

$$\frac{\gamma_2^\infty}{\gamma_1^\infty} = \frac{\gamma_2^\infty(\text{comb}) \gamma_2^\infty(\text{fv}) \gamma_2^\infty(\text{res})}{\gamma_1^\infty(\text{comb}) \gamma_1^\infty(\text{fv}) \gamma_1^\infty(\text{res})} \approx \frac{\gamma_2^\infty(\text{comb}) \gamma_2^\infty(\text{fv}) (1.31)}{\gamma_1^\infty(\text{comb}) \gamma_1^\infty(\text{fv}) (1.31)} \quad [7.6]$$

donde la última aproximación es válida dentro de los límites de incertidumbres definidos por la desviación estándar que, en el caso de TOTC es $s = 0.022$ (1.7% del valor promedio de $\gamma^\infty(\text{res})$ en TOTC). En consecuencia, de [7.5] y [7.6], será:

$$\frac{\gamma_2^\infty}{\gamma_1^\infty} = \frac{\gamma_2^\infty(\text{comb}) \gamma_2^\infty(\text{fv}) \gamma_2^\infty(\text{res})}{\gamma_1^\infty(\text{comb}) \gamma_1^\infty(\text{fv}) \gamma_1^\infty(\text{res})} \approx \frac{\gamma_2^{\infty,\#}}{\gamma_1^{\infty,\#}} \quad [7.7]$$

y el cociente de los coeficientes de actividad calculados exclusivamente a partir de contribuciones combinatoriales y de volumen libre será una muy buena estimación del cociente de los coeficientes de actividad experimentales. Introducidos en [7.2], permiten hallar una buena estimación de $\alpha_{2/1}$.

Se ha adoptado como soluto de referencia al n-heptano, y a partir de los volúmenes de retención experimentales se ha calculado $\alpha_{x/7}$ para todas las parafinas a 50 °C; utilizando los valores calculados $\gamma^{\infty,\#}$ y las presiones de saturación a la misma temperatura se ha calculado por medio de la ecuación [7.2] las retenciones relativas $\alpha_{x/7}^\#$. En la Figura IV.19 se representó en escala logarítmica (para evitar superposición de puntos en la región $0 < \alpha < 1$) $\alpha_{x/7}$ en función de $\alpha_{x/7}^\#$ en la fase estacionaria TLT, que es la que presenta una mayor dispersión de datos de $\gamma^\infty(\text{res})$. Como puede apreciarse existe una excelente correlación de valores, cuya calidad se manifiesta con un coeficiente de correlación 0.99984. Los resultados de la regresión $\alpha_{x/7}$ en función de $\alpha_{x/7}^\#$ en las otras fases estacionarias se reunieron en la Tabla IV.6.

Es necesario aclarar que, dado que los coeficientes de actividad de las parafinas en una fase dada no difieren demasiado entre sí (aproximadamente 0.2 unidades de diferencia máxima) es posible predecir los órdenes de elución a partir de los valores de presión de vapor de los solutos a la temperatura de la columna; esto es equivalente a considerar $\gamma_2^\infty = \gamma_1^\infty$ en la ecuación [7.2]. Más aún: la regresión de

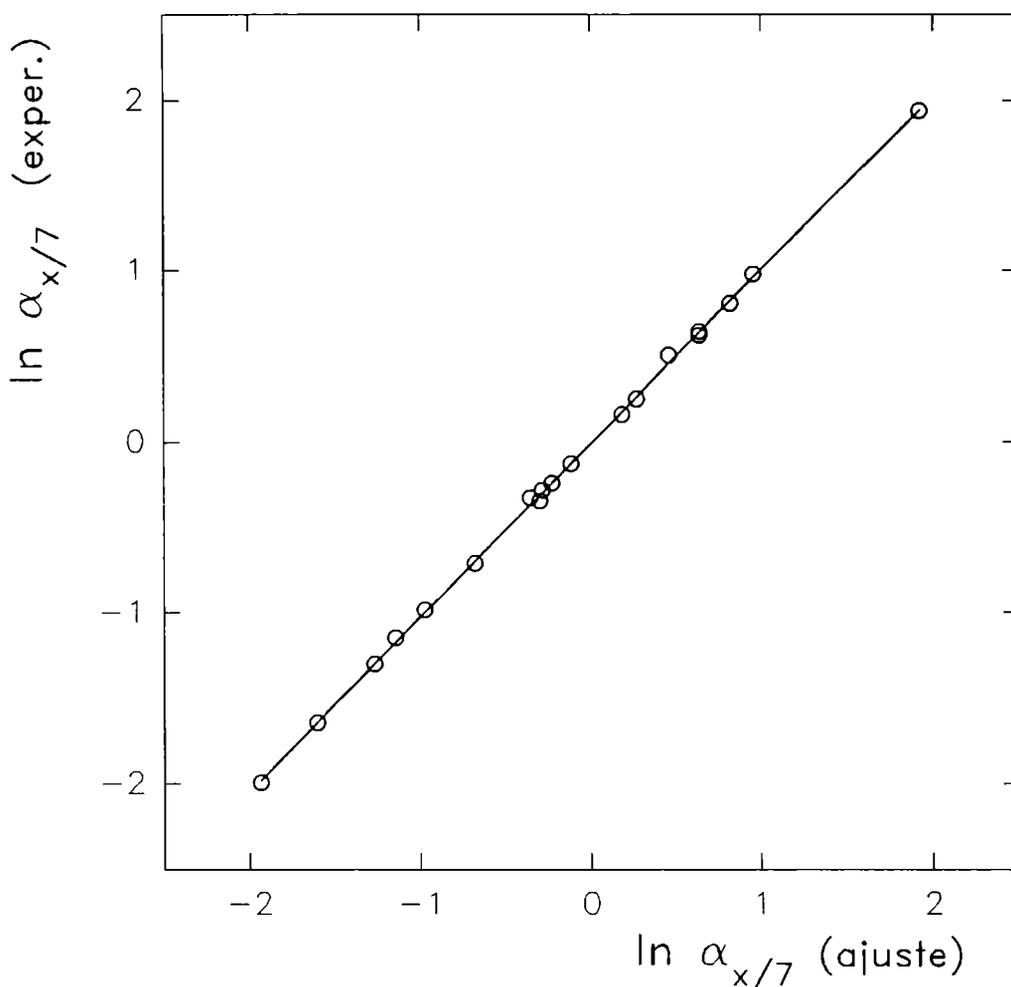


Figura IV.19. Retenciones relativas de solutos alifáticos respecto de n-heptano en TLT experimentales en función de los valores predichos por el modelo de Flory. La línea de trazo continuo corresponde a la recta de regresión.

α_{x7} en función de p_x°/p_7° es muy buena, pero presenta valores de pendiente y ordenada en el origen muy diferentes de 1 y 0, respectivamente. En otras palabras, el cociente p_x°/p_7° permite predecir el orden de elución de las parafinas, pero resulta en errores importantes en la predicción de retenciones relativas, lo que constituye una seria desventaja cuando se busca asignar identidad a picos en un cromatograma. Se debe destacar que el método propuesto, basado en el uso de $\gamma^{\infty, \#}$, es de implementación muy simple a través de un programa sencillo, y los únicos datos necesarios son las densidades y coeficientes de expansión de solutos y fases estacionarias, y las

Tabla IV.6. Resultados de la regresión α_{xT} en función de $\alpha_{xT}^{\#}$.

	TAT	TOT	TLT	TOTC
a ± s(a)	0.0190 ± 0.0067	-0.0137 ± 0.0075	-0.0226 ± 0.0089	0.0229 ± 0.0139
b ± s(b)	0.9783 ± 0.0032	1.0151 ± 0.0037	1.0149 ± 0.0044	0.9754 ± 0.0068
s(t)	0.0218	0.0243	0.0287	0.0450
r	0.99991	0.99989	0.99984	0.9996
n	19	19	19	18

a: ordenada al origen; b: pendiente; s(t): desviación estándar total; r: coeficiente de correlación; n: número de puntos experimentales.

compresibilidades isotérmicas y presiones de vapor de los solutos; no se requieren parámetros binarios.

Calidad predictiva del modelo de Sanchez y Lacombe.

Sanchez y Rodgers (28) estimaron volúmenes de retención específico de solutos de distintas familias en fases poliméricas polares y no polares y los compararon con resultados experimentales. Si bien reconocen el rol secundario del término que mide las interacciones soluto-solvente, no ignoraron su contribución; estimaron el valor del parámetro binario ΔP° aplicando la media geométrica de las presiones características P_i° al cálculo de P_{12}° (ecuación [5.30]). La ventaja principal del modelo destacada por los autores reside en obtener valores de V_g prescindiendo del parámetro ξ , el que se espera que sea prácticamente igual a 1. Siendo que el estudio abarca solutos conteniendo grupos funcionales polares la predicción es meritoria (errores porcentuales medios que, según la fase, oscilan entre 11 y 50 %).

En la discusión respecto del alcance del modelo de Sanchez y Lacombe a nuestros resultados concluimos que, el carácter predictivo del mismo sobre los coeficientes de actividad de parafinas y aromáticos en las cuatro fases es excelente siempre que se acepte el apartamiento de la media geométrica y que se incluyan en el

cálculo a los dos parámetros del ajuste, P_2^* y ξ . Si bien es cierto que los valores de ξ son cercanos a la unidad (ver Tabla IV.5), considerando que las presiones características P_i^* son dos órdenes de magnitud mayores que ΔP^* , la incidencia de ξ en los resultados de la predicción es enorme ($\partial \Delta P^* / \partial \xi = -2(P_1^* P_2^*)^{1/2}$). Prueba de esto son los volúmenes de retención específico estimados por Sanchez y Rodgers, que sistemáticamente sobreestiman al valor experimental, y aún en mezclas de cuatro hidrocarburos parafínicos y dos aromáticos en poliestireno obtuvieron una diferencia promedio del 11 %.

En este trabajo encontramos dificultades para obtener los valores P_2^* a partir de las propiedades físicas de los solventes puros, viéndonos obligados a calcularlo del ajuste de ΔP^* experimentales a la ecuación [5.30]; no es por lo tanto sorprendente que la inclusión de un segundo parámetro de ajuste mejore las predicciones.

Por último, si los coeficientes de actividad a dilución infinita son estimados con tanto acierto (ver sección IV.6), esto es extensivo a cualquier parámetro cromatográfico de retención absoluto y por ende a las retenciones relativas.

Resumiendo, el modelo de Sanchez y Lacombe permite muy buenas predicciones de parámetros absolutos y relativos. Sus desventajas son que no se puede prescindir del parámetro binario ξ y la dificultad en la evaluación de la presión característica P_2^* de la fase estacionaria. Las dificultades experimentadas en este último sentido con nuestras fases estacionarias muy probablemente serían comunes a otras fases estacionarias, fluidos para los cuales no existen datos de presión de vapor y obligan a practicar ajustes a la ecuación de estado de Sanchez y Lacombe utilizando datos de densidad.

IV.8. Bibliografía.

1. E. C. Pease y S. Thorburn, *J. Chromatogr.* 1967, **30**, 344
2. G. Delmas y N. T. Thanh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1975, **71**, 1172.
3. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* 1942, **10**, 51 ; *ibid* 1944, **12**, 425.
4. E. A. Guggenheim, "*Mixtures*", Oxford University Press: London, 1952, capítulos 10-12.
5. I. Prigogine, V. Mathot y A. Bellemans, "*The Molecular Theory of Solutions*", North Holland: Amsterdam, 1957, capítulos 16 y 17.
6. P. Bothorel, C. Clement y P. Maraval, *Compt. Rend.* 1967, **264**, 658.

7. (a) V. T. Lam, P. Picker, D. Patterson y P. Tancredi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 1974, **70**, 1465.
 (b) P. Tancredi, P. Bothorel, P. de Saint-Romain y D. Patterson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 1977, **73**, 15.
 (c) P. Tancredi, D. Patterson y P. Bothorel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 1977, **73**, 29.
 (d) M. Barbe y D. Patterson, *J. Phys. Chem.* 1978, **82**, 40.
 (e) M. Barbe y D. Patterson, *J. Solution Chem.* 1980, **9**, 753.
8. (a) P. J. Flory, R. A. Orwoll y A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, **86**, 3507, 3515.
 (b) P. J. Flory, *ibid.* 1965, **87**, 1833.
 (c) A. Abe y P. J. Flory, *ibid.* 1965, **87**, 1838.
 (d) R. A. Orwoll y P. J. Flory, *ibid.* 1967, **89**, 6814, 6822.
 (e) B. E. Eichinger y P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.* 1965, **64**, 2035.
9. L. Tonks, *Phys. Rev.* 1936, **50**, 955.
10. J. H. Hildebrand y R. L. Scott, *"The Solubility of Nonelectrolytes"*, Reinhold: New York, 1950.
11. J. Timmermans, *"Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds"*, vol. I y II, Elsevier: New York, 1950 y 1965.
12. G. Egloff, *"Physical Constants of Hydrocarbons"*, vol. I, II y III, American Chemical Society Monograph Series, Reinhold: New York, 1939 y 1946.
13. G. Allen, G. Gee y G. Wilson, *Polymer* 1960, **1**, 456.
14. J. M. Bardin y D. Patterson, *Polymer* 1969, **10**, 247.
15. (a) I. C. Sanchez y R. H. Lacombe, *J. Phys. Chem.* 1976, **80**, 2352.
 (b) R. H. Lacombe y I. C. Sanchez, *ibid.* 1976, **80**, 2568.
 (c) I. C. Sanchez y R. H. Lacombe, *Macromolecules* 1978, **11**, 1145.
16. Referencia 5., página 66.
17. A. Bondi, *"Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses"*, Wiley: New York, 1968.
18. D. Patterson, Y. B. Tewari y H. P. Schreiber, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 1972, **68**, 885.
19. G. Delmas y N. T. Thanh, *J. Phys. Chem.* 1977, **81**, 1730.
20. M. L. Huggins, *Ann. New York Acad. Sci.* 1942, **43**, 9.
21. A. R. Miller, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 1943, **39**, 54.
22. R. R. Dreisbach, *Adv. Chem. Ser.* 1959, **22**; 1961, **29**.
23. S. N. Deming y S. L. Morgan, *Anal. Chem.* 1973, **45**, 278A.

24. D. W. Marquardt, *J. Soc. Appl. Math.* 1963, **2**, 431.
25. I. C. Sanchez y R. H. Lacombe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1977, **15**, 71.
26. D. E. Martire, *J. Chromatogr.* 1989, **471**, 71.
27. L. S. Ettre y A. Billeb, *J. Chromatogr.* 1967, **30**, 7.
28. I. C. Sanchez y P. A. Rodgers, *Pure & Appl. Chem.* 1990, **62**, 2107.

CAPITULO V. CONCLUSIONES.

En este trabajo se estudió el comportamiento retentivo de un grupo de solutos, mayoritariamente parafinas, en fases estacionarias organoestánnicas del tipo R_4Sn y en un derivado clorado, TOTC, persiguiendo una serie de objetivos que pueden clasificarse en analíticos y fisicoquímicos.

El estudio se sustenta básicamente en mediciones cromatográficas de volúmenes de retención a varias temperaturas, obtención de energías libres y de entalpías molares parciales de exceso del soluto a dilución infinita en las distintas mezclas, con un análisis exhaustivo de las incertidumbres asociadas a estas propiedades de mezcla. Una parte importante de la discusión abarcó la factibilidad de aplicación de dos teorías mecanoestadísticas semiempíricas a la interpretación de estos sistemas; y finalmente, el análisis derivó en la aplicación de ambos modelos a fin de predecir parámetros de retención cromatográficos absolutos y relativos.

Con esta reseña, a la par de los objetivos enumerados en la Introducción, se pueden extraer las conclusiones siguientes:

1. Los tetraalquilderivados de estaño son solventes netamente parafínicos, guardan la misma selectividad por las parafinas que el escualano; el reemplazo de una cadena alquílica por un átomo de cloro implica un aumento en la polaridad de la molécula, pero ésto no repercute en la retención de las parafinas. Con estos resultados perdió sentido avanzar en el análisis con derivados más sustituidos, tal como se planteaba en los objetivos iniciales.

2. Las mezclas parafínicas presentan entalpías de exceso de escaso valor absoluto, difíciles de estimar por cromatografía gaseosa. El análisis de varianzas revela que el modelo lineal de dependencia entre energía libre molar parcial de exceso y la inversa de la temperatura es suficiente para obtener los valores de entalpías molares parciales de exceso dado que los errores asociados a una determinación individual de coeficiente de actividad son del mismo orden que los errores debidos a la hipótesis de linealidad. Aún así sería ingenuo pretender que las entalpías informadas sean consideradas con rigor (las desviaciones estándar asociadas así lo demuestran). Cualquier método experimental que determine energías libres en función de temperatura es incapaz de competir en precisión con métodos calorimétricos, mucho menos si se trata de sistemas prácticamente atérmicos, pero el

atractivo de éstos últimos disminuye frente a las técnicas cromatográficas cuando se necesita recavar información a dilución infinita de un componente.

3. La variación de $\ln \gamma_1^\infty$ con el volumen molar de las parafinas en las distintas mezclas se explican considerando únicamente los efectos combinatoriales y los de volumen libre.

4. El parámetro de interacción, X_{12} o ΔP^* , disminuye linealmente al aumentar la temperatura en el rango de temperatura estudiado. El origen de este comportamiento ha de buscarse en las aproximaciones en que incurren ambos modelos, esto es, evaluar el número de configuraciones y la energía configuracional del nivel más probable suponiendo un mezclado totalmente al azar de segmentos. La existencia de una energía configuracional distinta de cero es incompatible con la obtención de una mezcla aleatoria.

5. Se debe admitir la existencia de un alineamiento de las cadenas alquílicas del TLT al estado puro. Esto explicaría en parte el aumento registrado en los parámetros binarios en relación con los mismos valores en TOT y en TAT. Con respecto a TOT no existen elementos contundentes que permitan admitir un ordenamiento del fluido puro; sin embargo, Patterson demostró que las mediciones de energías libres de exceso no son un buen método diagnóstico de efectos de orden, dado que ΔH y ΔS son ambos positivos y con valores parecidos entre sí.

6. El carácter predictivo sobre retención cromatográfica distingue a ambas teorías: el modelo de Sanchez y Lacombe permite obtener volúmenes de retención muy ajustados con los experimentales si se admite la existencia de un parámetro de ajuste ξ distinto de uno; la aplicación del modelo de Flory a sistemas no polares en los que la sumatoria de contribuciones combinatoriales y de volumen libre constituye alrededor de un 90 % del coeficiente de actividad experimental, implica un excelente método para predecir parámetros de retención relativos. El método de Flory, a diferencia del derivado del modelo de Sanchez y Lacombe, no requiere parámetros binarios.