



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

DETERMINACION POR CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR DE CONSTANTES DE FORMACION DE COMPLEJOS

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRIA EN QUIMICA ANALITICA

P r e s e n t a :

SANTIAGO CAPELLA VIZCAINO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado según el tema:

PRESIDENTE	DR. ARMANDO MANJARREZ M.
1er. VOCAL	DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS A.
SECRETARIO	DR. ALAIN QUERE T.
SUPLENTE	DR. FOUAD CHOUAIB

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de Química Analítica, División
de Estudios de Posgrado, Facultad de Química,
U.N.A.M.

SUSTENTANTE	SANTIAGO CAPELLA VIZCAINO
ASESOR DE LA TESIS	DR. ARMANDO MANJARREZ MORENO.

"In short, analytical chemistry
is akin to strategy, chemical
analysis to tactics."

Treatise on Analytical Chemistry.
I. M. Kolthoff y P.J. Elving

Este trabajo es resultado del recorrido hacia la química analítica, que se inició hace seis años con la creación de la maestría en esa especialidad. Así, es uno de los frutos del trabajo de los que con dedicación, a veces obstinadamente, corrigiendo las deficiencias propias y sorteando obstáculos innumerables estamos empeñados en la construcción del departamento de química analítica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.

El camino no ha sido fácil y deseo dejar constancia de mi reconocimiento a los que me han acompañado, especialmente a los Drs. Helmut Pitsch y Alain Quere que, sobretodo en los primeros pasos, demostraron una voluntad excepcional; al Dr. Armando Manjarrez que siempre me ha brindado un apoyo invaluable y al Dr. Francisco Javier Garfias que en todo momento impulsó al, todavía incipiente, departamento de química analítica.

SANTIAGO CAPELLA VIZCAINO

ABRIL 1979

INDICE

INTRODUCCION	1
PRIMERA PARTE	
.Efecto de equilibrios diferentes al de reparto en la retención de un soluto.	6
.Formación de complejos en un sistema cromatográfico.	8
.Influencia de los coeficientes de actividad.	14
.Efecto de la no linealidad de las isothermas.	17
.Influencia de otros equilibrios de retención.	22
.Objetivo del trabajo.	26
SEGUNDA PARTE (Parte experimental)	
.Material, equipo y reactivos.	32
.Columnas.	33
.Condiciones de operación.	34
.Determinación del volumen vacío de las columnas.	35
.Experimentos con el ciclohexano.	36
.Experimentos con los alcoholes.	37
.Cálculos de los volúmenes de retención.	37

TERCERA PARTE (Resultados y discusión)	
.Control de temperatura.	41
.Volumen de gas en la columna.	42
.Ciclohexano.	46
.Alcoholes.	51
CONCLUSIONES.	74
APENDICE A.	76
APENDICE B.	92
APENDICE C.	108
APENDICE D.	112
APENDICE E.	128
APENDICE F.	132
REFERENCIAS.	134

INTRODUCCION

La posibilidad de utilizar la cromatografía de gases para la determinación de parámetros fisicoquímicos fue puesta de manifiesto hace más de veinte años ¹ y fue una consecuencia natural de los esfuerzos dedicados a esclarecer los fenómenos involucrados en el proceso cromatográfico. A partir de entonces se han publicado numerosos trabajos con diferentes aplicaciones de la cromatografía en esa área.

Los métodos propuestos se pueden dividir en dos grupos ²: los que se basan en la dispersión de las bandas y los que se basan en la teoría de la retención. Por la relativa simplicidad de esta última teoría así como por la solidez con que ha sido establecida, la mayoría de las determinaciones se han basado en ella. Se han evaluado términos como ³: constantes de reparto, constantes de formación de complejos, calores de solución y evaporación, coeficientes de actividad, propiedades en exceso y muchos otros.

En un principio, aún cuando las proposiciones para realizar las determinaciones eran en esencia correctas, se aceptaba

que el comportamiento de los solutos en el sistema se regía por isotermas lineales, y que los únicos fenómenos que provocaban la retención eran: el reparto gas/líquido y la adsorción en el sólido. Esta concepción simplista provocó que los resultados fueran inconsistentes, y, en ocasiones, contradictorios.

En los años sesenta se realizaron diferentes trabajos con los que quedó claramente establecido: que el modelo de retención lineal solo es válido para un número limitado de casos⁴, que se pueden presentar fenómenos de adsorción en la intercara gas/líquido⁵ y que esta adsorción puede contribuir apreciablemente a la retención⁶. En 1968 - 1969 Conder y Purnell⁴ proporcionan la herramienta teórica que permite aprovechar correctamente los resultados cromatográficos cuando publican una teoría general de la retención, que toma en consideración: el comportamiento no ideal del soluto, la existencia de isotermas no lineales y que en la retención de un soluto puede haber aportaciones de varios mecanismos.

Basados en esa teoría Cadogan, Locke, Conder y Purnell^{6, 7, 8} desarrollan un método con el que se pueden obtener constantes condicionales de reparto a dilución infinita, que es la informa -

ción a partir de la que se calculan la mayoría de los parámetros termodinámicos. Después se han publicado otros trabajos, que con fundamentos diferentes, presentan métodos para determinaciones específicas con los que se pretenden corregir las desviaciones provocadas por las causas ya mencionadas. De esos trabajos es interesante el realizado por De Ligny⁹ para la determinación de constantes de formación de complejos. A pesar de que con algunos de ellos, especialmente con el de Cadogan et al^{7, 8} se resuelve el problema de la interpretación correcta de los resultados, la magnitud de trabajo experimental necesario ha entorpecido la aceptación de la cromatografía de gases como técnica común en el laboratorio de fisicoquímica. Para librar este escollo se deben desarrollar métodos, que basados en teorías correctas de la retención, sean experimentalmente accesibles y prácticos.

En este trabajo presentamos un método para determinar constantes de reparto y de formación de complejos con el que se obtienen resultados comparables a los del método de Cadogan et al^{7, 8} pero que requiere de una cantidad de trabajo experimental apreciablemente menor. Nuestro método está basado en el modelo de retención de Conder y Purnell⁴ y aprovecha la circunstancia de que si la cantidad de fase líquida es relativa

vamente grande, las intercaras se saturan con concentraciones de soluto en fase gaseosa mucho menores que las necesarias para saturar la fase líquida.

El estudio se realizó sobre la formación de puentes de hidrógeno entre el sebacato de di (2 etil hexilo) y los alcoholes metanol, etanol y 2 propanol, con escualano como disolvente. - Tanto las constantes de formación como las constantes de reparto gas/líquido de los alcoholes en escualano se determinaron a cinco temperaturas diferentes. Este sistema se seleccionó para poder comparar los resultados con los descritos por Cadogan et al ^{7, 8} que estudiaron la reacción con didecisebacato, que es muy similar al éster que utilizamos.

En este trabajo además de las condiciones experimentales, los resultados, la discusión y las conclusiones del estudio presentamos una primera parte donde: se dan las generalidades sobre la determinación de constantes de formación de complejos por cromatografía de gases; se desarrollan las ecuaciones fundamentales; se describen con cierto detalle las causas que pueden provocar errores en los resultados; se describe el método propuesto por Cadogan et al ^{7, 8} y las proposiciones en que se basa nuestro método.

PRIMERA PARTE

- . Efecto de equilibrios diferentes al de reparto en la retención de un soluto.

- . Formación de complejos en un sistema cromatográfico.

- . Influencia de los coeficientes de actividad.

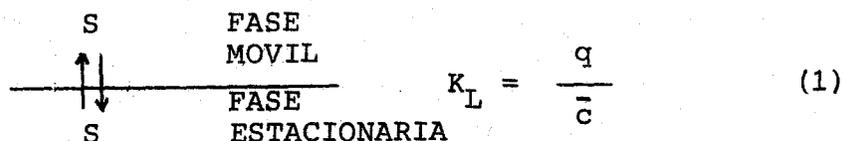
- . Efecto de la no linealidad de las isothermas.

- . Influencia de otros equilibrios de retención.

- . Objetivo del trabajo.

**EFFECTO DE EQUILIBRIOS DIFERENTES AL DE REPARTO
EN LA RETENCION DE UN SOLUTO**

Cuando un soluto S pasa a través de un sistema cromatográfico participa del siguiente equilibrio de reparto ^{10, 11, 12}:



Donde \bar{c} es la concentración media de soluto en la fase móvil, q la concentración en la fase estacionaria y K_L la constante de reparto de S. El volumen neto de retención (V_N) está dado por ^{10, 11, 12}:

$$V_N = K_L \phi \quad (2)$$

Donde ϕ es una propiedad extensiva de la fase estacionaria - consistente con las unidades de K_L (área, volumen, peso).

Si dentro del sistema cromatográfico S puede participar en - otros equilibrios diferentes al de reparto, que acabamos de - definir, la retención de S dependerá entonces de una constante condicional de reparto, que algunos autores llaman razón de

reparto o constante aparente de reparto ^{13, 14, 15}, la cuál se define como:

$$K'_L = \frac{q^T}{c^T} \quad (3)$$

Donde el superíndice T es para representar las concentraciones totales o analíticas de S en la fase correspondiente, sin importar en qué forma se encuentre. Como sucede con todas las constantes condicionales, K'_L es función de las constantes de los equilibrios involucrados y de las concentraciones de las especies que participan en esos equilibrios. En este caso el volumen neto de retención está dado por:

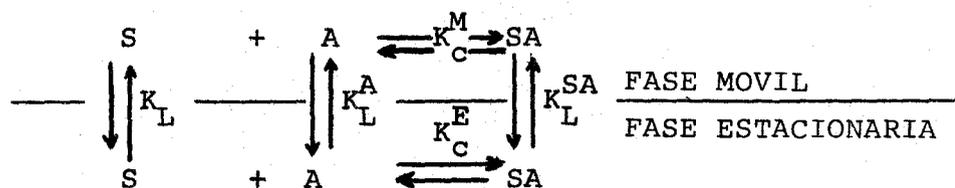
$$V_N = K'_L \phi \quad (4)$$

Con base en esta relación es posible estudiar, por medio de sistemas cromatográficos, equilibrios diferentes al de reparto entre dos fases, con la condición de que involucren a la especie S.

A continuación presentamos un modelo para el caso de la formación de complejos entre S y una especie A.

FORMACION DE COMPLEJOS EN UN SISTEMA CROMATOGRAFICO

Cuando en el sistema se encuentra un compuesto A capaz de formar complejos del tipo 1:1 con el soluto S, y S, A y el complejo SA existen en ambas fases tendremos los equilibrios que en forma esquemática podemos representar como:



$$K_C^E = \frac{|SA|_E}{q|A|_E} \quad (5)$$

$$K_C^M = \frac{|SA|_M}{\bar{c}|A|_M} \quad (6)$$

$$K_L = \frac{q}{\bar{c}} \quad (7)$$

$$K_L^A = \frac{|A|_E}{|A|_M} \quad (8)$$

$$K_L^{SA} = \frac{|SA|_E}{|SA|_M} \quad (9)$$

Los subíndices E y M expresan que las concentraciones se refieren a la fase estacionaria y móvil respectivamente. Los equilibrios que corresponden a cada constante se indican en el esquema anterior.

Con los balances de masa relativos a los equilibrios mencionados podemos establecer:

$$q^T = q + |SA|_E \quad (10)$$

$$|A|_E^T = |A|_E + |SA|_E \quad (11)$$

$$\bar{c}^T = \bar{c} + |SA|_M \quad (12)$$

$$|A|_M^T = |A|_M + |SA|_M \quad (13)$$

Combinando las expresiones (5), (6), (10) y (12) y admitiendo que se alcanza el equilibrio obtenemos:

$$q^T = q (1 + K_C^E |A|_E) \quad (14)$$

$$\bar{c}^T = \bar{c} (1 + K_C^M |A|_M) \quad (15)$$

sustituyendo estas expresiones en (3):

$$K'_L = \frac{q(1 + K_C^E | A |_E)}{\bar{c}(1 + K_C^M | A |_M)} \quad (16)$$

y de acuerdo a (7):

$$K'_L = K_L \frac{1 + K_C^E | A |_E}{1 + K_C^M | A |_M} \quad (17)$$

Obviamente $|A|_E$ y $|A|_M$ no pueden variar independientemente pues están relacionadas por (8); podemos hacer una sustitución de forma que K'_L quede en función de una sola concentración.

Por ejemplo:

$$K'_L = K_L \frac{1 + K_C^E K_L^A | A |_M}{1 + K_C^M | A |_M} \quad (18)$$

Esta última relación muestra que para determinar la constante de formación del complejo SA en una de las fases, es necesario conocer la constante de esa reacción en la otra fase. Sin embargo, esta dificultad no se presenta en aquellos sistemas para los que el numerador o el denominador de la fracción en (18) o en (17)

es prácticamente igual a 1 : $K_C^E K_L^A / A / M = K_C^E / A / E \ll 1$ ó $K_C^M / A / M \ll 1$. Así K'_L quedaría expresada como:

$$K'_L \approx K_L (1 + K_C^E | A | E) \quad (19)$$

ó

$$K'_L \approx \frac{K_L}{1 + K_C^M | A | M} \quad (20)$$

Esto sucederá en aquellos sistemas donde se cumpla una de las dos condiciones siguientes o la combinación apropiada de ellas:

Que A solo exista en una de las fases: K_L^A muy grande o muy pequeña.

Que el complejo solo se forme en una de las fases: K_C^E ó K_C^M muy pequeña.

El caso representado por (19) es especialmente interesante en cromatografía gas-líquido (CGL), porque la primera condición se cumple si a la temperatura de trabajo la presión de vapor de A es muy pequeña. Como éste es el caso que nos ocupa en este trabajo el resto de la discusión será con respecto a él.

Gracias a la sensibilidad de los detectores utilizados en CGL

es posible trabajar con cantidades tan pequeñas de soluto que permitan la aproximación: $\frac{A}{E} \approx \frac{A}{E}$ ya que $q < \frac{A}{E}$ y por tanto $\frac{SA}{E} \ll \frac{A}{E}$. De ahora en adelante la concentración del acomplejante la simbolizaremos por C_a que representará la concentración total. Como solo consideramos un equilibrio de acomplejación, la constante la simbolizaremos por K_c y la ecuación (19) la escribiremos:

$$K'_L = K_L (1 + K_c C_a) \quad (21)$$

Combinando esta última relación con (4) y sustituyendo \emptyset por el volumen de fase líquida (V_L), que es el término apropiado en CGL, el volumen neto de retención de un soluto en un sistema que contiene un acomplejante quedaría expresado por:

$$V_N = K_L V_L (1 + K_c C_a) \quad (22)$$

desarrollando la expresión:

$$V_N = K_L V_L + K_L V_L K_c C_a \quad (23)$$

Como V_N es una función lineal de C_a con ordenada al origen $K_L V_L$ y pendiente $K_L V_L K_c$, y V_L es una magnitud que podemos determinar independientemente, a partir de los resultados obtenidos con un juego de columnas que sólo difieran en C_a es posible calcular K_L y K_c .

En su forma más simple la determinación de K_c sólo requiere de dos columnas: una sin acomplexante ($C_a = 0$) y otra con una concentración conocida del acomplexante, de forma que:

$$K_c = \left(\frac{V_{N,A}}{V_{N,O}} \cdot \frac{V_{L,O}}{V_{L,A}} - 1 \right) \frac{1}{C_a} \quad (24)$$

Los subíndices A y O indican que el término corresponde a la columna con o sin acomplexante respectivamente. Cuando se reconoció la posibilidad de determinar constantes de formación por CGL y se estudiaron los complejos olefina - Ag^+ ¹⁶, se propuso una relación semejante a la (24). Despejando la razón $V_{N,A}/V_{N,O}$ y admitiendo que los volúmenes de fase líquida son iguales en ambas columnas, tendremos:

$$\frac{V_{N,A}}{V_{N,O}} = K_c \cdot C_a + 1 \quad (25)$$

Esta expresión nos revela que la reacción de acomplexación provoca un aumento en la retención del soluto de $K_c C_a 10^2\%$. Por ejemplo, si $C_a = 0.5$ (M), una reacción cuya constante tenga un valor entre 0.2 y 1 (M^{-1}), provocará un aumento de V_N entre 10 y 50%. Estos valores, que son mucho mayores que la incertidumbre en la determinación de V_N ¹⁷, permiten esperar que la CGL sea un método útil, para el estudio de -

complejos débiles.

Para minimizar el error que surge debido a las diferencias inevitables en su construcción, es preferible utilizar varias columnas. En la mayoría de los trabajos publicados se relaciona V_N/V_L vs C_a para eliminar las diferencias de cantidad de fase líquida entre columnas ^{14, 18}.

A continuación examinaremos las causas que pueden provocar desviaciones del modelo representado por la ecuación (22), y que de no tomarlas en consideración los valores determinados para K_L y K_c carecerán de significado.

INFLUENCIA DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

La constante que se determina por medio de la ecuación (23) es una constante aparente, pues está en términos de concentraciones y no de las actividades. Para calcular la constante termodinámica es necesario hacer correcciones ^{7, 8}, el tipo de correcciones que se deben hacer es un problema que todavía está sujeto a discusión ^{19, 20, 21}. A pesar de esto el cálculo de constantes aparentes puede ser útil, sobre todo para estudios comparativos. Lo que en muchos casos se puede calcular es la constante aparente a la dilución infinita. Como la cantidad de soluto con la que se trabaja es tan pequeña, la cantidad de complejo formado

también es pequeña y si la presencia del acomplejante no altera los coeficientes de actividad de manera apreciable, la constante determinada será prácticamente independiente de la concentración e igual a la constante a dilución infinita.

El acomplejante también puede tener efecto sobre la actividad del disolvente, en cuyo caso K_L también será una función de C_a y no se obtendrá el comportamiento lineal esperado. En la figura 1 se aprecia claramente este fenómeno; ahí se muestra la gráfica que obtuvieron Muhs y Weiss ¹⁴ en el estudio de los complejos olefina- Ag^+ . Estos autores llamaron a esta desviación "efecto salino". En este caso podemos calcular K_L y K_c con la ordenada al origen y la pendiente de la tangente a la curva para $C_a = 0$.

Para verificar que la actividad del disolvente no varía apreciablemente de una a otra columna deberá inyectarse un soluto que no forme complejos en el sistema. Si los volúmenes de retención son los mismos en todas las columnas podremos confiar que K_L , aún para los solutos que sí se acomplejen, será la misma en todas las columnas y cualquier desviación del comportamiento lineal será por causa de otros fenómenos.

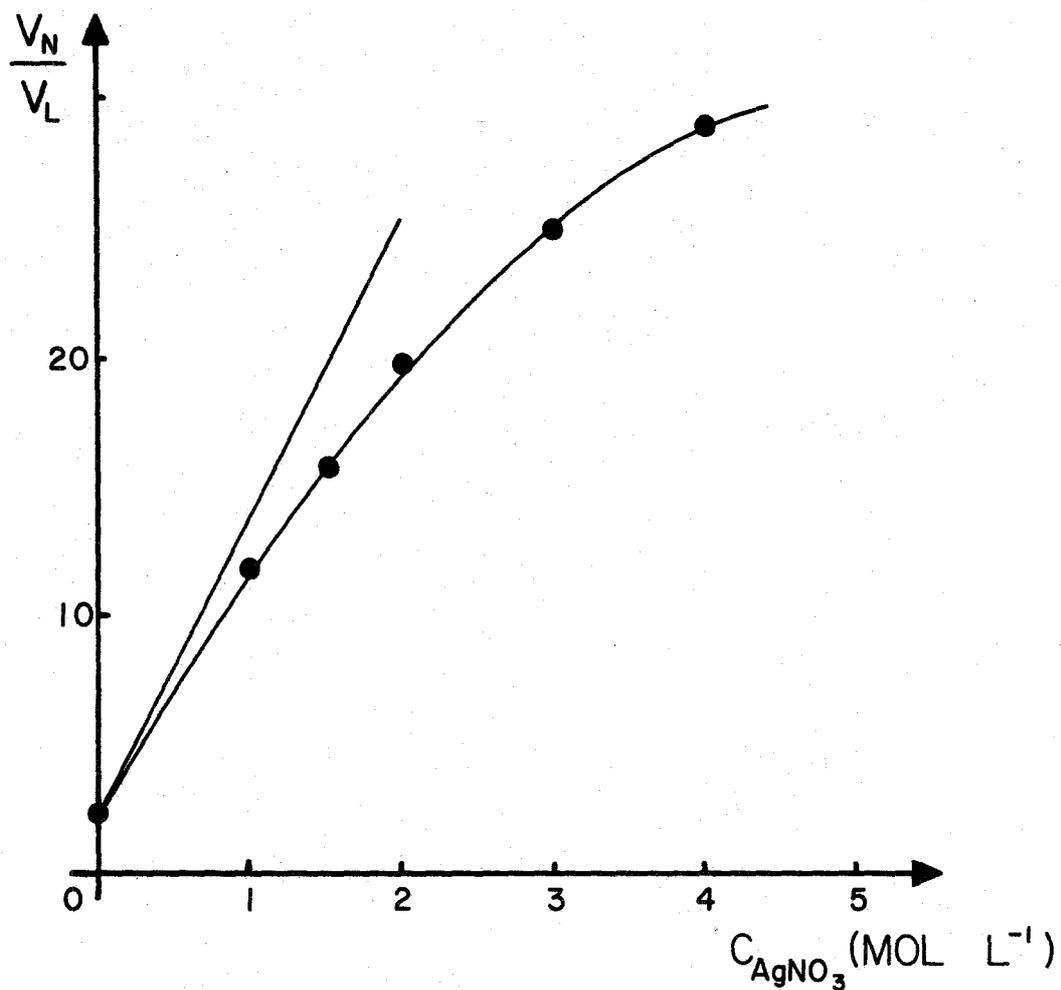


FIGURA 1- DESVIACION DEL COMPORTAMIENTO LINEAL POR VARIACION DE LA FUERZA IONICA. (M.A. MUHS y F.T. WEISS, 1962)

EFFECTO DE LA NO LINEALIDAD DE LAS ISOTERMAS

Hasta ahora hemos supuesto que la retención de un soluto es independiente de su concentración en la columna, y esto no es siempre cierto. En la figura 2 se muestran los tipos de isothermas que pueden regir el fenómeno cromatográfico, la forma de las curvas de elución que se obtienen en cada caso y la dependencia de la retención con respecto a la cantidad de soluto ^{11, 12}.

Solo en el caso de isothermas lineales o cuando $\bar{c} \rightarrow 0$, se cumple que la retención es independiente de la cantidad de soluto; experimentalmente esto se manifiesta con curvas de elución simétricas.

Una de las formas de medir la simetría de una curva de elución se muestra en la figura 3 y se admite la simetría cuando η tiene un valor entre 0.8 y 1.2 ³.

Cuando no se alcanzan las condiciones de dilución infinita nunca se llegan a obtener curvas simétricas y si no se toma en cuenta que la retención es una función de la cantidad de soluto inyectada, los valores de constantes determinados carecen de sentido.

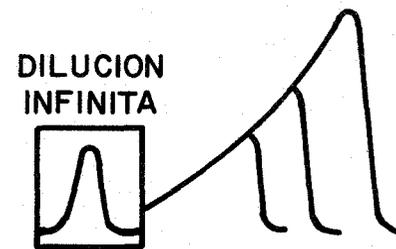
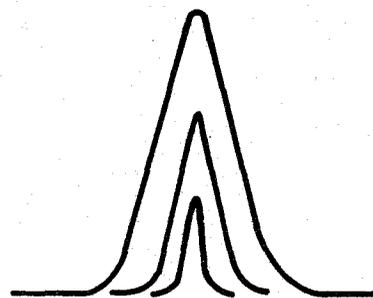
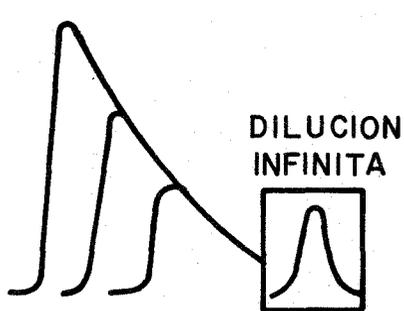
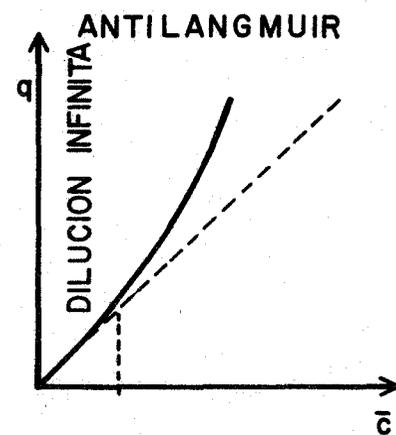
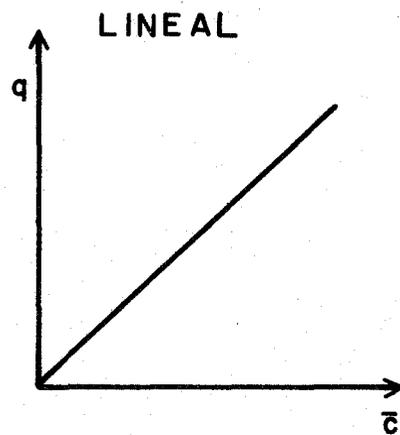
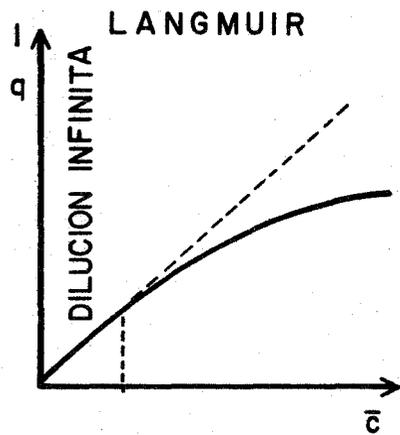


FIGURA 2. FORMA DE LA ISOTERMA Y DEPENDENCIA DE V_R CON \bar{c}

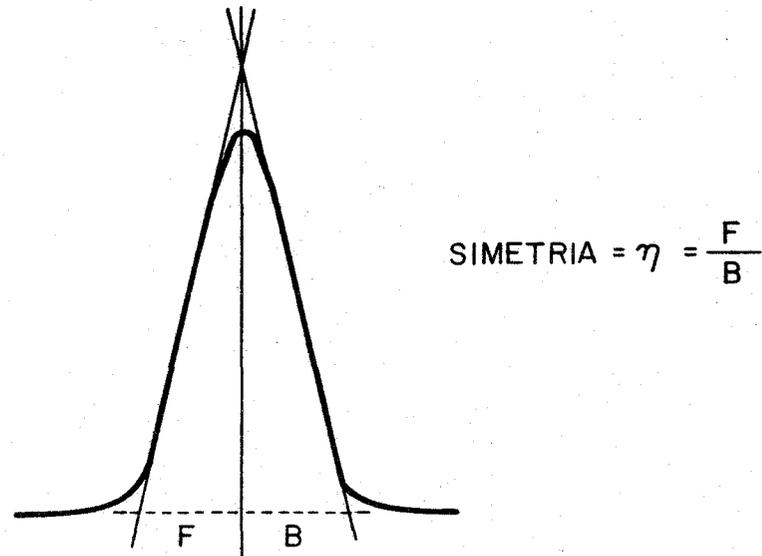


FIGURA 3- CALCULO DE LA SIMETRIA

Conder y Purnell han propuesto y demostrado la validez de un modelo general para V_N ⁴:

$$V_N = (1 - Jy_0) \frac{dq}{d\bar{c}} V_L \quad (26)$$

Donde J es el factor de compresibilidad de James y Martin y y_0 , la fracción molar de soluto en fase gaseosa a la salida de la columna que corresponde a una concentración media \bar{c} de soluto en fase gaseosa en la columna.

En las condiciones normales de operación en la CGL, $Jy_0 \ll 1$ con lo que la ecuación se reduce a:

$$V_N = \frac{dq}{d\bar{c}} V_L \quad (27)$$

Cuando la isoterma es lineal o a dilución infinita se cumple que $(dq/d\bar{c}) = q/\bar{c} = K_L$ y se comprueba que la ecuación (2) es un caso particular de este modelo.

Cuando en la columna tenemos a complejante:

$$V_N = \frac{dq^T}{d\bar{c}} V_L \quad (28)$$

como $q^T = q (1 + K_c C_a)$ (29)

$$\frac{d^T q}{d\bar{c}} = \frac{d q}{d\bar{c}} (1 + Kc C_a) + q \frac{d(1 + Kc C_a)}{d\bar{c}} \quad (30)$$

Si la cantidad de soluto en el sistema es suficientemente pequeña, como para que los coeficientes de actividad en la fase líquida no se alteren, el segundo término del miembro de la derecha es prácticamente cero y

$$\frac{d^T q}{d\bar{c}} = \frac{d q}{d\bar{c}} (1 + Kc C_a) \quad (31)$$

De esta expresión, análogo a a la (21), y de la (28) podemos concluir que si determinamos V_N en cada una de las columnas para una misma \bar{c} , podremos obtener el valor de Kc en la misma forma que hemos indicado para isothermas lineales.

La condición de que \bar{c} sea la misma en todas las columnas corresponde a cantidades totales diferentes de soluto, porque la dilución del soluto en la fase gaseosa de cada columna es distinta debido a la diferencia de tiempo de permanencia dentro de cada una de ellas.

Conder²² ha propuesto que en columnas, donde el V_L es diferente, \bar{c} es la misma si se cumple que:

$$\frac{V_{R,1}}{h_1} = \frac{V_{R,2}}{h_2} \quad (32)$$

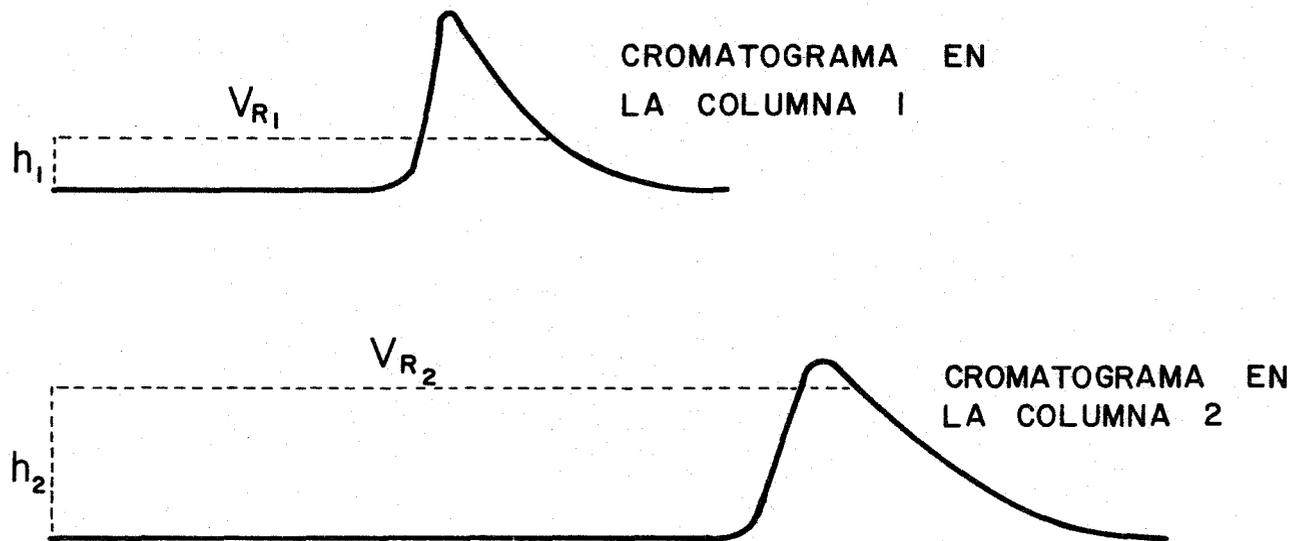
Donde $V_{R,1}$ y $V_{R,2}$ son los volúmenes de retención (volumen total, incluyendo el volumen de gas en la columna) en cada columna; h_1 y h_2 son las alturas en el cromatograma correspondientes a estos volúmenes de retención, - figura 4. Siguiendo el mismo razonamiento de Conder, si la diferencia entre las columnas es la concentración del - - aacomplejante, se llega a la misma conclusión. (apéndice F)

INFLUENCIA DE OTROS EQUILIBRIOS DE RETENCION.

En CGL pueden presentarse equilibrios heterogéneos, diferentes al de reparto gas/líquido, que son provocados por adsorción en el sólido y en la superficie del líquido.

La adsorción en el sólido que se conoce desde hace tiempo, fundamentalmente ocurre en la intercara líquido/sólido y se puede disminuir apreciablemente utilizando soportes inertes³.

El fonémoneo de adsorción el la intercara gas/líquido en los sistemas de CGL fue reportado por primera vez por Martin⁵ y ha sido objeto de numerosos estudios³; sin embargo, no se



$$\frac{V_{R1}}{h_1} = \frac{V_{R2}}{h_2} \Rightarrow \text{QUE } V_{R1} \text{ y } V_{R2} \text{ CORRESPONDEN A LA MISMA } \bar{C}$$

FIGURA 4

han encontrado formas para evitarlo sin alterar las características del sistema cromatográfico.

Cuando en un sistema tenemos estos mecanismos de retención cada uno contribuye, de forma más o menos apreciable, a la retención total del soluto. Si la cantidad de fase líquida es suficiente, como para que el espesor de la película sea varias veces mayor que el de las capas que forman las intercarras, las contribuciones serán independientes entre sí, y el volumen de retención estará dado por ⁶ :

$$V_N = \sum_i \left(\frac{dq_i}{d\bar{c}} \phi_i \right) \quad (33)$$

Donde el subíndice i denota que los términos corresponden a la fase condensada i .

Si en la fase líquida tenemos a complejante, el volumen neto de retención estará dado por:

$$V_N = \frac{dq_L}{d\bar{c}} (1 + K_c C_a) V_L + \sum_{i \neq L} \left(\frac{dq_i}{d\bar{c}} \phi_i \right) \quad (34)$$

donde el subíndice L se aplica a los términos de la fase líquida.

Esta expresión nos muestra que no será posible obtener el valor de K_c como lo sugerimos con la ecuación (31), pues ahora

la ordenada al origen incluye los términos de la sumatoria; y si alguno de ellos depende de C_a la pendiente ya no será simplemente $(dq_L/dc) V_L K_c$. En este caso, más frecuente de lo que generalmente se piensa, la determinación de K_L y K_c por CGL es un problema complejo.

Se ha propuesto un método que permite obtener los valores de $dq_L^T/d\bar{c}$ a dilución infinita y con ellos se puede determinar K_c ⁷. El método está basado en el siguiente razonamiento:

Al dividir la ecuación (34) entre V_L tenemos:

$$\frac{V_N}{V_L} = \frac{dq_L}{d\bar{c}} (1 + K_c C_a) + \frac{1}{V_L} \sum_{i \neq L} \left(\frac{dq_i}{d\bar{c}} \phi_i \right) \quad (35)$$

De esta expresión podemos deducir que si en un juego de columnas mantenemos todo constante excepto V_L , con los V_N obtenidos en cada columna para una misma \bar{c} podemos construir una gráfica de (V_N/V_L) vs $1/V_L$, cuya ordenada al origen es precisamente $dq_L^T/d\bar{c}$. Como cuando $1/V_L \rightarrow 0$ $V_L \rightarrow \infty$, el valor obtenido corresponde a K_L' a dilución infinita. Si esto se efectúa para varios sistemas con diferentes C_a podremos calcular K_c , haciendo uso de la ecuación (21). El inconveniente de este método es que para cada

K'_L necesitamos un mínimo de cinco columnas, y para determinar K_c necesitamos también al menos, los datos para cinco C_a . Así para cada acomplejante que estudiemos necesitaremos por lo menos 25 columnas.

OBJETIVO DEL TRABAJO

A nuestro juicio, el método que acabamos de describir es el que permite obtener los datos más confiables pero requiere de una cantidad considerable de trabajo experimental. Además, por el número de columnas que se deben utilizar es bastante costoso. Por estas razones en la mayoría de los estudios en los que se determinan K_L y K_c se hace uso del modelo simple (ecuación (22)); se trabaja en condiciones tales que las curvas de elución sean simétricas y se utilizan sopores lo más inertes que sea posible. Sin embargo, por más precauciones que se tomen, nunca se tendrá la certeza de que el único mecanismo de retención presente es el reparto gas/líquido.

En este trabajo se estudia la posibilidad de aprovechar la forma de las isothermas de los mecanismos de retención que intervienen en CGL, haciendo uso del modelo de retención propuesto por Conder y Purnell⁽⁴⁾.

Con esto se pretende obtener resultados comparables a los que se obtienen siguiendo el método descrito, con la ventaja de que se disminuye apreciablemente el número de columnas necesarias.

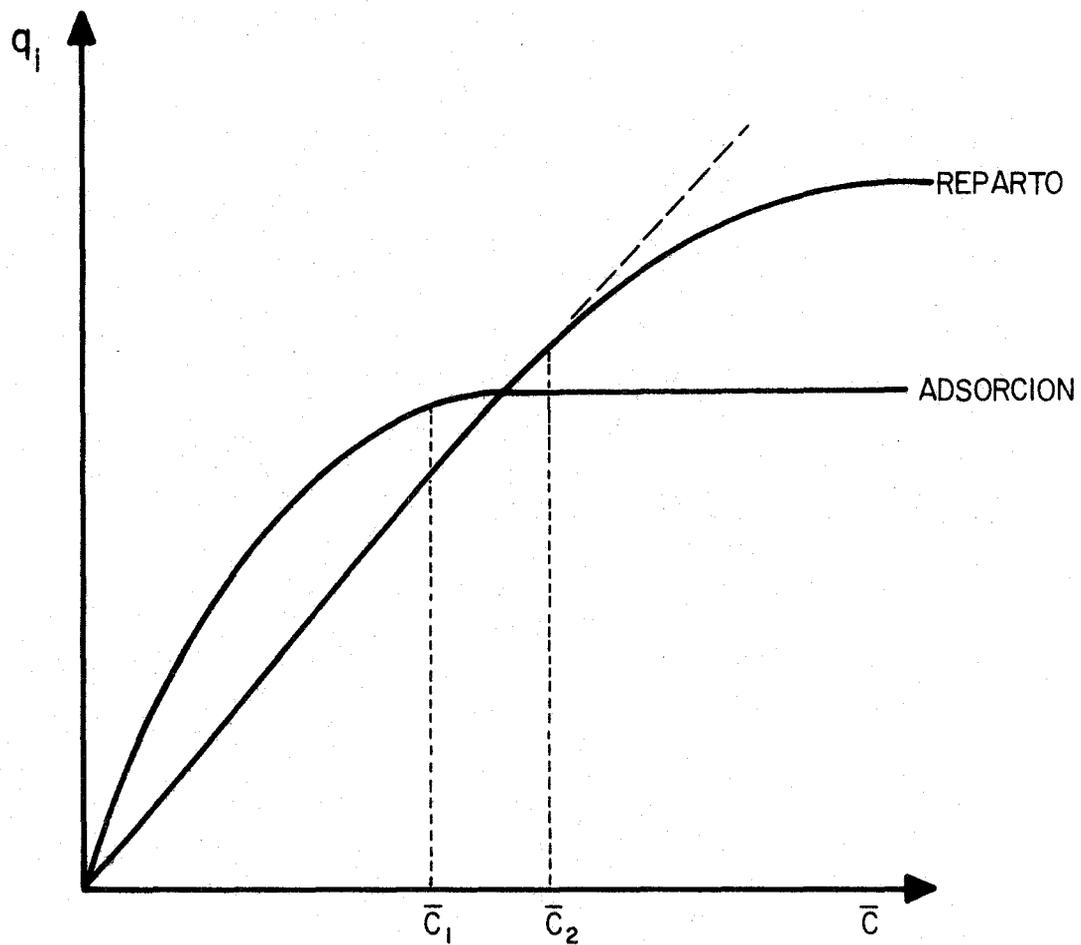
El método que proponemos y estudiamos está basado en las siguientes consideraciones:

Si las isoterms de los fenómenos de adsorción son de tipo Langmuir, lo que es frecuente; si la solubilidad del soluto en la fase líquida no es excesivamente baja y si la cantidad de esta fase en el sistema es relativamente grande: la concentración de soluto en fase gaseosa que satura las intercarras es muy pequeña comparada con la concentración que saturaría la fase líquida. Esto implicaría que la forma relativa de las isoterms sea como se muestra en la figura 5. Podemos proponer entonces, que existe un intervalo $[\bar{c}_1, \bar{c}_2]$ donde:

$$\frac{dq_L}{d\bar{c}} \gg \left(\frac{dq_i}{d\bar{c}} \right) \quad i \neq L \quad (36)$$

y en ese intervalo:

$$V_N \approx \frac{dq_L}{d\bar{c}} (1 + Kc C_a) V_L \quad (37)$$



$$[\bar{c}_1, \bar{c}_2] \mid \sum_{V_i} \frac{dq_i}{d\bar{c}} \approx \frac{dq_L}{d\bar{c}} \approx K_L$$

FIGURA 5

De este modo, si los valores de V_N obtenidos experimentalmente corresponden a un \bar{c} tal que $\bar{c}_1 < \bar{c} < \bar{c}_2$, será posible determinar el valor de K_c como lo indicamos para la ecuación (31). Además como en ese intervalo se puede considerar que

$$\frac{dq_L}{d\bar{c}} \approx \frac{q_L}{\bar{c}} = K_L \quad (38)$$

también podremos obtener el valor de K_L .

De esta manera sin ignorar los fenómenos de adsorción la determinación se puede realizar con un juego de columnas que solo difieran en C_a .

La reacción de acomplejación que se eligió para la comprobación de esta idea fue la de formación de puentes de hidrógeno entre el protón de los alcoholes metanol, etanol, e isopropanol con el oxígeno carbonílico del sebacato de di(2 etil hexilo) (DEHS), utilizando escualano (ES) como disolvente. Este sistema se seleccionó porque es similar al estudiado por Cadogan^{7,8} en base a la ecuación (35). La única diferencia radica en que el alcohol que esterifica al ácido sebácico es diferente, en nuestro caso es el 2 etil hexílico y en

el trabajo de Cadogan fue el decisivo. En principio, podremos hacer comparaciones entre nuestros resultados y los que él reporta.

SEGUNDA PARTE

Parte experimental

- 1.- Material, equipo y reactivos
- 2.- Columnas
- 3.- Condiciones de operación
- 4.- Determinación del volumen vacío de columnas
- 5.- Experimentos con el ciclohexano
- 6.- Experimentos con los alcoholes
- 7.- Cálculos de los volúmenes de retención

PARTE EXPERIMENTAL

1. Material, Equipo y Reactivos.

Escualano: Varian Aerograph, fase líquida para CGL

Sebacato de di (2 etil hexilo): Analbas Inc., fase líquida para CGL.

Chromosorb G AW 60/80: John Mansville, soporte para CGL.

Cloroformo RA: J. T. Baker.

Metanol RA: J. T. Baker.

Etanol RA: J. T. Baker.

2 propanol RA: J. T. Baker.

Ciclohexano RA: Merck.

Nitrógeno de alta pureza envasado a presión: INFRA.

Aire de alta pureza envasado a presión: INFRA.

Generador de Hidrógeno: Varian Aerograph mod. 9652.

Multímetro: Tekelec Airtronic mod. Microdigit TE 923.

Termopar fierro/constantan: Varian Aerograph.

Jeringa de 10 ul: Hamilton mod. 701 N.

Cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama: Varian Aerograph mod. 1440.

Graficador potenciométrico: Varian Aerograph mod. A-25

Tubo Pyrex 6 mm. diámetro exterior y 4 mm. diámetro interior.

2. Columnas.

El empaque se preparó por el método de evaporación¹⁰, utilizando el cloroformo para disolver la fase líquida y el llenado se hizo por los medios usuales. La proporción de fase en el empaque se determinó con base en la diferencia de peso de un gramo de empaque lavado con cloroformo durante cuatro horas en Soxhlet.

El peso de empaque en la columna también se determinó por diferencia. Las características de cada columna se encuentran en la tabla I.

LARGO: 2m.			
DIAMETRO EXTERIOR: 6 mm.			
DIAMETRO INTERIOR: 4 mm.			
MATERIAL: Vidrio Pyrex			
SOPORTE: Chromosorb W AW 60/80			
Columna	% Fase Líquida	Concentración DEHS (mol l ⁻¹)	Peso de Empaque en la columna (g)
1	11.12	0.00	14.561
2	11.26	0.16	14.437
3	11.16	0.31	14.103
4	11.13	0.57	14.289
5	11.12	1.09	14.216

TABLA I

3. Condiciones de Operación.

Las condiciones de operación fueron las que se muestran en la Tabla II. La temperatura del horno de la columna se determinó con el termopar conectado al milivoltímetro y con la punta fría en un baño agua/hielo. La conversión mV a °C se hizo por medio de las tablas proporcionadas por el fabricante.

La temperatura del inyector y la del detector se determinó con los termómetros que vienen incorporados al instrumento.

El flujo del gas acarreador se midió a la salida de la columna y los de hidrógeno y aire a la salida del detector. Todos ellos se determinaron con un medidor de burbuja de jabón.

La presión a la entrada de la columna se determinó con un manómetro diferencial de Hg conectado a la entrada de la columna, a través del septum, con una aguja hipodérmica gruesa.

La capacidad de control de temperatura del horno de la columna se estudió a corto (10 min.) y mediano (6 hrs.) plazo conectando el termopar al graficador.

Gastos		Temperaturas				
N ₂	30 ml min ⁻¹	Detector	140°C			
H ₂	30 ml min ⁻¹	Columna	52.6, 63.3, 72.7, 80.1 y 91.0°C			
Aire	300 ml min ⁻¹	Inyector	Igual a la de la columna			
Velocidad de la carta	1 PGD MIN ⁻¹					
Columna		1	2	3	4	5
Presión a la entrada (mm Hg)		805	785	761	770	805

T A B L A II

4. Determinación del volumen vacío de las columnas.

Para verificar que el aire y el hidrógeno producen una señal en el detector de ionización de llama se inyectaron 0.25 ml (presión y temperatura ambiente) de aire, nitrógeno e hidrógeno, con gastos de aire e hidrógeno de alimentación al detector de 150 y 30 ml min⁻¹ respecti-

vamente. También se efectuaron inyecciones de aire para diferentes relaciones de los gastos de aire e hidrógeno que alimentan al detector.

La determinación del volumen vacío se realizó por quintuplicado en cada columna a cada una de las temperaturas, mediante la señal producida por el aire con los gastos de aire e hidrógeno mencionados.

5. Experimentos con el Ciclohexano.

El ciclohexano se eligió como soluto inerte porque es una molécula que se puede considerar completamente no polar y es de esperar que no interaccione con el -acomplejante. Además, es probable que sus isotermas sean lineales. Se estudió la relación entre eficiencia y gasto de gas de arrastre en la columna 1 a 52.6°C.

Se investigó la dependencia del volumen de retención con la cantidad de muestra inyectando volúmenes entre 0.1 y 2.0 μ l. en las cinco columnas a cada una de las temperaturas.

Para verificar que con este soluto no existe dependencia del volumen de retención con respecto a la concentración del DEHS, se inyectó por quintuplicado 1 μl de muestra en cada columna y a cada temperatura.

6. Experimentos con los Alcoholes.

De cada alcohol en cada columna y a cada temperatura se inyectaron cantidades entre 10^{-4} y 2.0 μl ; los volúmenes inferiores a 0.1 μl se obtuvieron por dilución gaseosa del vapor del alcohol con aire en viales cerrados. Con los cromatogramas obtenidos se estudiaron las relaciones entre cantidad de soluto y volumen de retención, y entre concentración de DEHS y volumen de retención.

7. Cálculos de los Volúmenes de Retención.

Los volúmenes de retención a las condiciones medias de la columna (V_R), los volúmenes netos (V_N) y los volúmenes específicos (V_g^T) se calcularon con las siguientes relaciones ³:

$$V_R \text{ (ml)} = A \frac{d_R}{v} \quad (39)$$

$$V_N \text{ (ml)} = V_R - V_G = A \left(\frac{d_R - d_A}{v} \right) \quad (40)$$

$$V_G \text{ (ml)} = A \frac{d_A}{v} \quad (41)$$

$$V_g^T \left(\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right) = \frac{V_N}{w_L} \quad (42)$$

$$A = F \left(\frac{P - P_w}{P} \right) \frac{T_c}{T_m} \frac{3}{2} \left[\frac{(P_i/P_o)^2 - 1}{(P_i/P_o)^3 - 1} \right] \quad (43)$$

Donde:

d_R : distancia en el cromatograma desde el punto de inyección hasta el punto cuyo V_R se va a determinar (cm).

v : velocidad de la carta (cm min^{-1})

V_G : volumen de gas dentro de la columna a las condiciones medias (ml).

d_A : distancia en el cromatograma desde el punto de inyección hasta el máximo del pico del aire (cm)

- w_L : peso de fase líquida en la columna (g)
- F: gasto del acarreador medido a la salida de la columna con un medidor de burbuja (ml min^{-1})
- P: presión atmosférica (mm Hg)
- P_w : presión de vapor del agua a la temperatura del medidor (mm Hg)
- T_c : temperatura de la columna ($^{\circ}\text{K}$)
- T_m : temperatura del medidor ($^{\circ}\text{K}$)
- P_i : presión a la entrada de la columna (mm Hg)
- P_o : presión a la salida de la columna (mm Hg)

Para todas las columnas y temperaturas los siguientes datos fueron constantes:

$$F = 30 \text{ ml. min}^{-1}$$

$$P = 585 \text{ mmHg (presión media de la ciudad de México)}$$

$$T_m = 298.3 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

$$P_w = 23.8 \text{ mmHg}^{23}$$

$$P_o = 585 \text{ mmHg}$$

TERCERA PARTE

- Resultados y discusión.

- 1.- Control de temperatura.

- 2.- Volumen de gas en la columna.

- 3.- Ciclohexano.

- 4.- Alcoholes.

RESULTADOS Y DISCUSION

1. - Control de Temperatura.

Con las pruebas efectuadas se encontró que a corto plazo las variaciones de temperatura eran menores de 0.2°C . Los valores publicados, incluyendo equipos comerciales y especiales de alta precisión que han sido utilizados para determinaciones termodinámicas, varían desde 0.01 hasta 0.5°C ³. El control de temperatura de nuestro equipo es adecuado, ya que la influencia de la temperatura en la varianza de los volúmenes de retención no es muy grande³. Además, la limitación en la precisión de los resultados proviene de los métodos gráficos en que se basa la determinación de los volúmenes de retención.

A largo plazo la variación de temperatura sí fue muy grande: llegamos a tener desviaciones de hasta 3°C . Esto nos obligó a verificar continuamente la temperatura y, en caso necesario, ajustarla nuevamente antes de cada inyección.

2. - Volumen de Gas en la Columna.

En la tabla III se encuentran los resultados de la determinación de V_G y los coeficientes de variación de esos resultados a cada temperatura. Estos datos, - además de utilizarlos para el cálculo de los V_N , nos permiten comprobar que las diferencias en las curvas de elución, obtenidas con diferentes columnas a una misma temperatura, no se deben a diferentes totuosidades en el empaque de cada columna.

Las figuras 6 y 7 muestran que el aire y el hidrógeno sí pueden producir una señal en el detector de ionización de llama. Este fenómeno ya ha sido descrito para Ar y He²⁴. El que la señal se invierta al variar la relación de gastos aire / H₂, es un reflejo de la complejidad de las reacciones involucradas en la llama.

Suponemos que la señal se produce porque al emerger el aire o el hidrógeno de la columna, la relación aire / H₂ en el seno de la llama varía apreciablemente y se altera el rendimiento de las reacciones de la matriz de ionización.

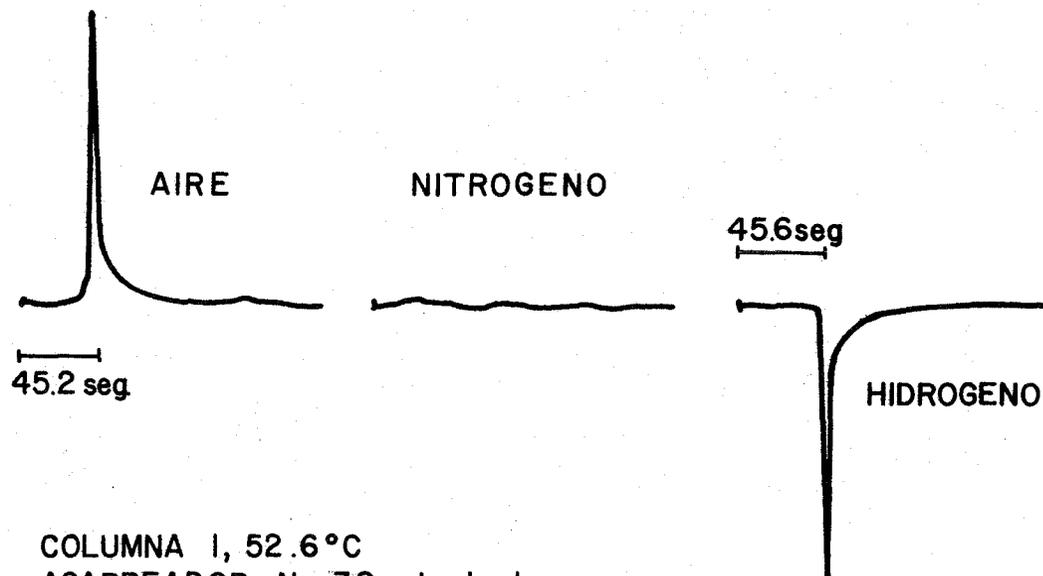
La explicación de este fenómeno queda fuera del objetivo principal de este trabajo y no nos extenderemos más en él.

COLUMNA						
TEMPERATURA (°C)	1	2	3	4	5	$CV = \frac{\hat{c}}{\bar{X}} 10^2$
52.6	20.48	20.49	22.02	21.05	19.96	3.77
63.3	20.61	20.97	21.62	21.47	20.34	2.60
72.7	20.91	21.24	21.65	21.78	20.35	2.74
80.1	21.07	21.40	22.41	22.24	20.50	2.72
91.0	21.13	21.47	21.58	22.33	20.84	2.62

Volumen de gas en la columna, en ml.

$$V_G = A \frac{d_A}{v}$$

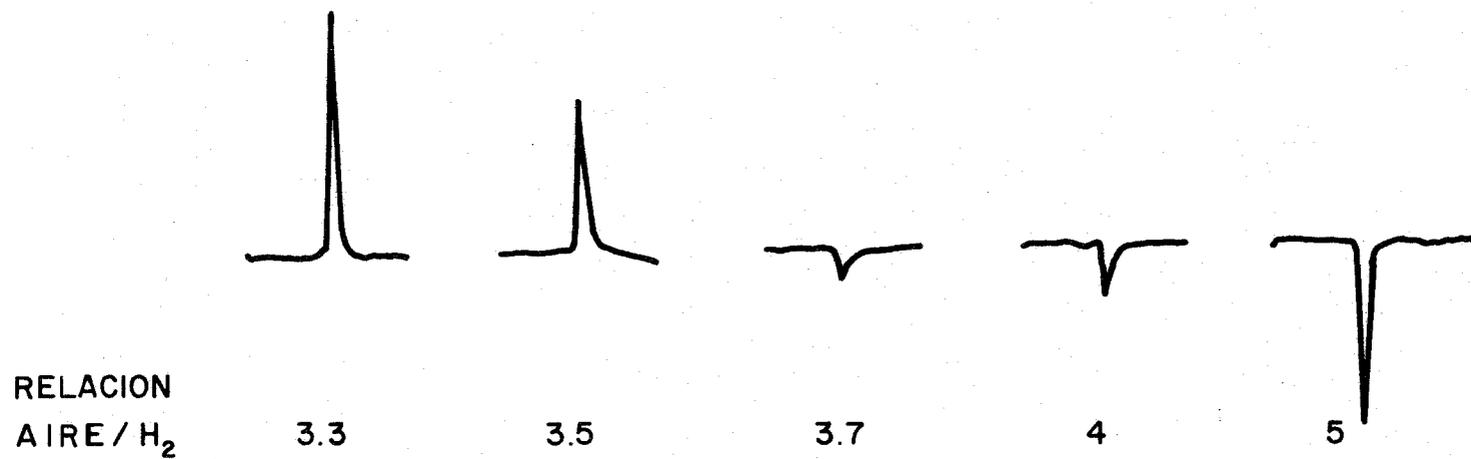
TABLA III



COLUMNA 1, 52.6°C
ACARREADOR: N₂ 30 ml min⁻¹
AIRE: 100 ml min⁻¹, H₂: 30 ml min⁻¹

SEÑALES PRODUCIDAS AL INYECTAR 0.25 ml DE AIRE, NITROGENO
E HIDROGENO

FIGURA 6



VARIACION DE LA SEÑAL DEL AIRE AL VARIAR LA RELACION DE GASTOS AIRE/H₂

FIGURA 7

3. - Ciclohexano.

En la figura 8 se encuentra la gráfica que relaciona el número de platos teóricos con el gasto de gas acarreador a 52.6°C en la columna 1. Con base en esta gráfica se seleccionó el gasto de 30 ml min⁻¹ que se utilizó durante todo el trabajo.

Los resultados que se muestran en la figura 9 nos indican que las curvas de elución del ciclohexano son simétricas y que el volumen de retención es independiente de la cantidad de soluto. En las demás columnas y a todas las temperaturas los resultados fueron análogos. Con esto comprobamos que no hay factores de diseño del sistema o de forma de inyección que induzcan asimetría a las curvas de elución y que en los casos en que se presente será por la no linealidad de las isothermas.

En la tabla IV y la figura 10 se encuentran los resultados del estudio de la relación entre V_g^T y la concentración de DEHS. Es obvio que no hay una dependencia apreciable, pues los valores se distribuyen alrededor

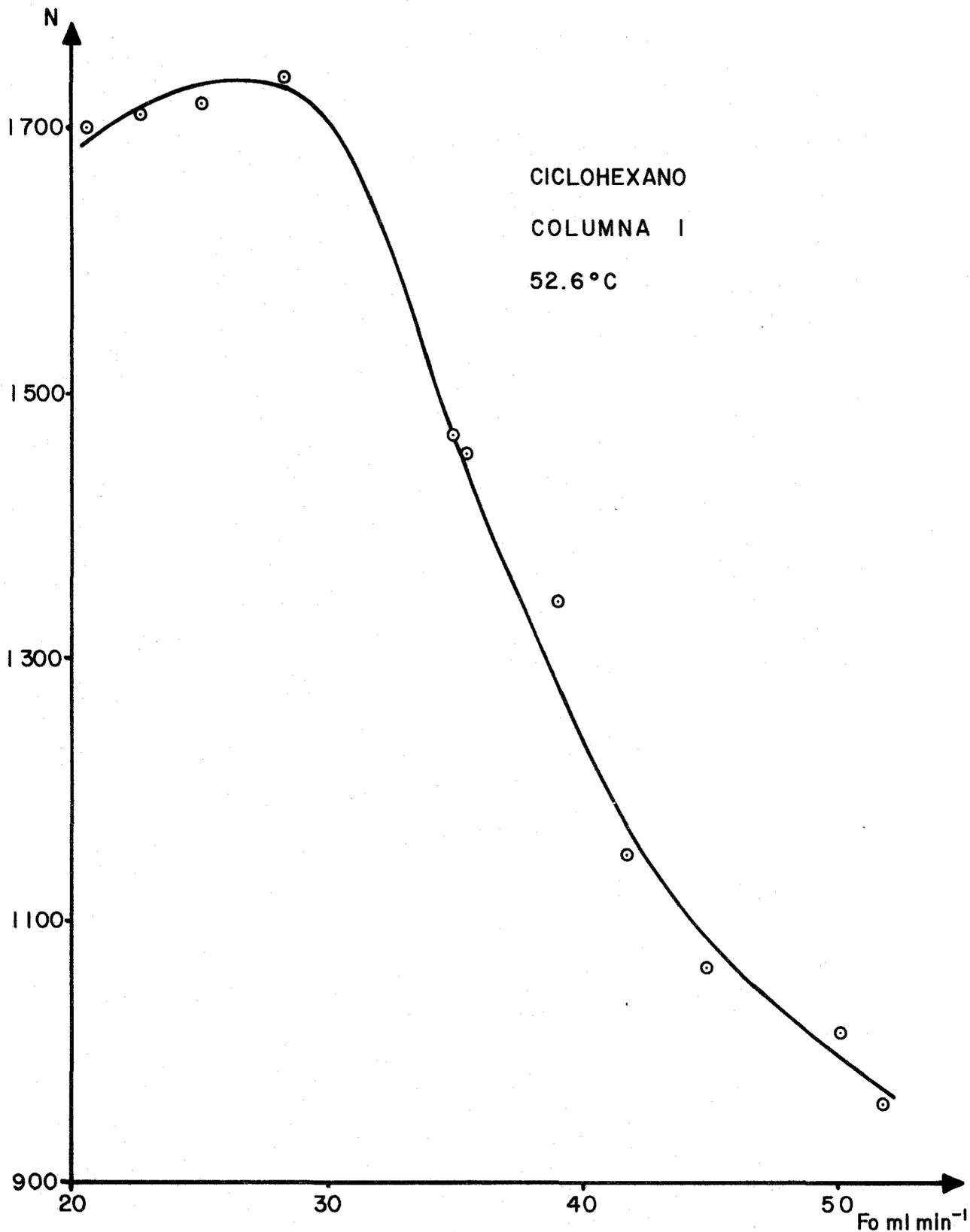
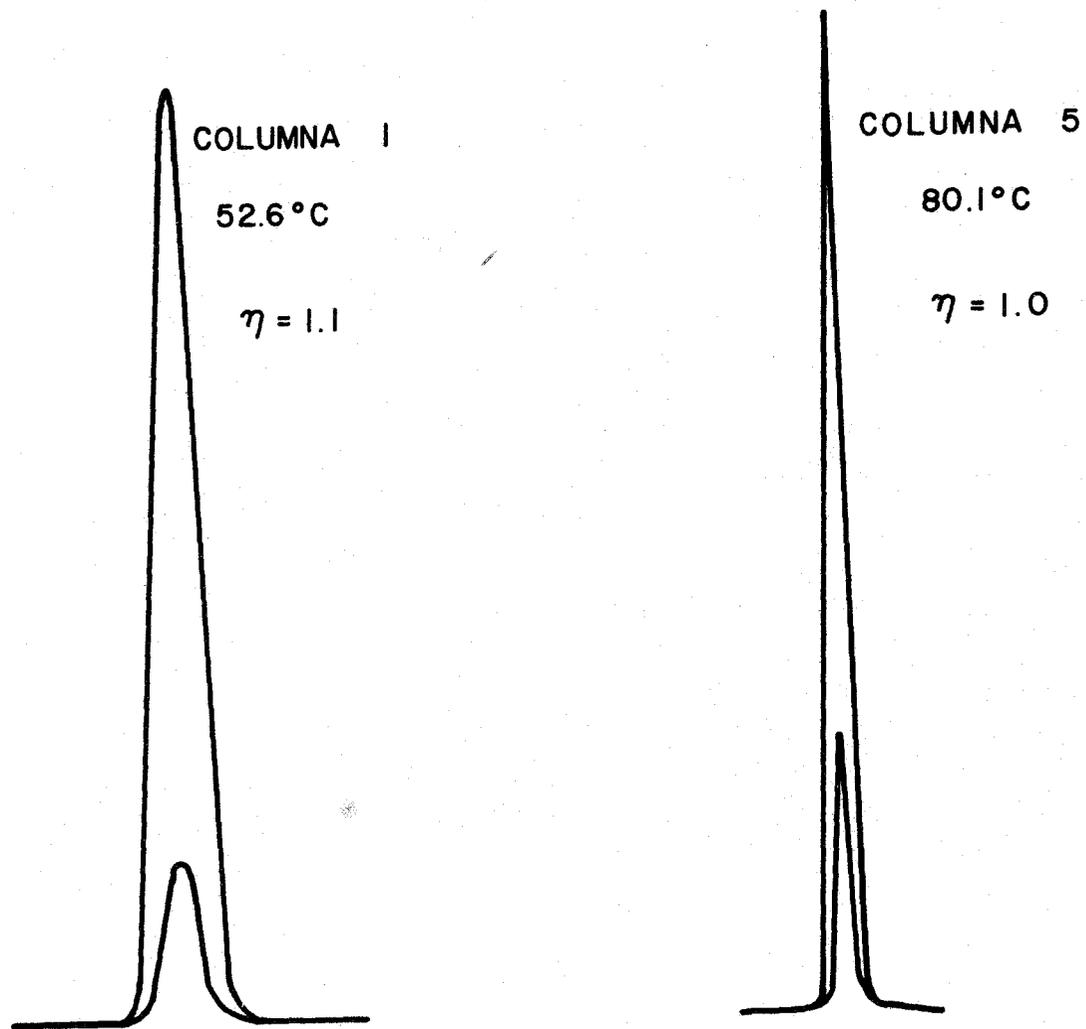


FIGURA 8



RELACION ENTRE CANTIDAD DE SOLUTO Y VOLUMEN DE
RETENCION PARA EL CICLOHEXANO

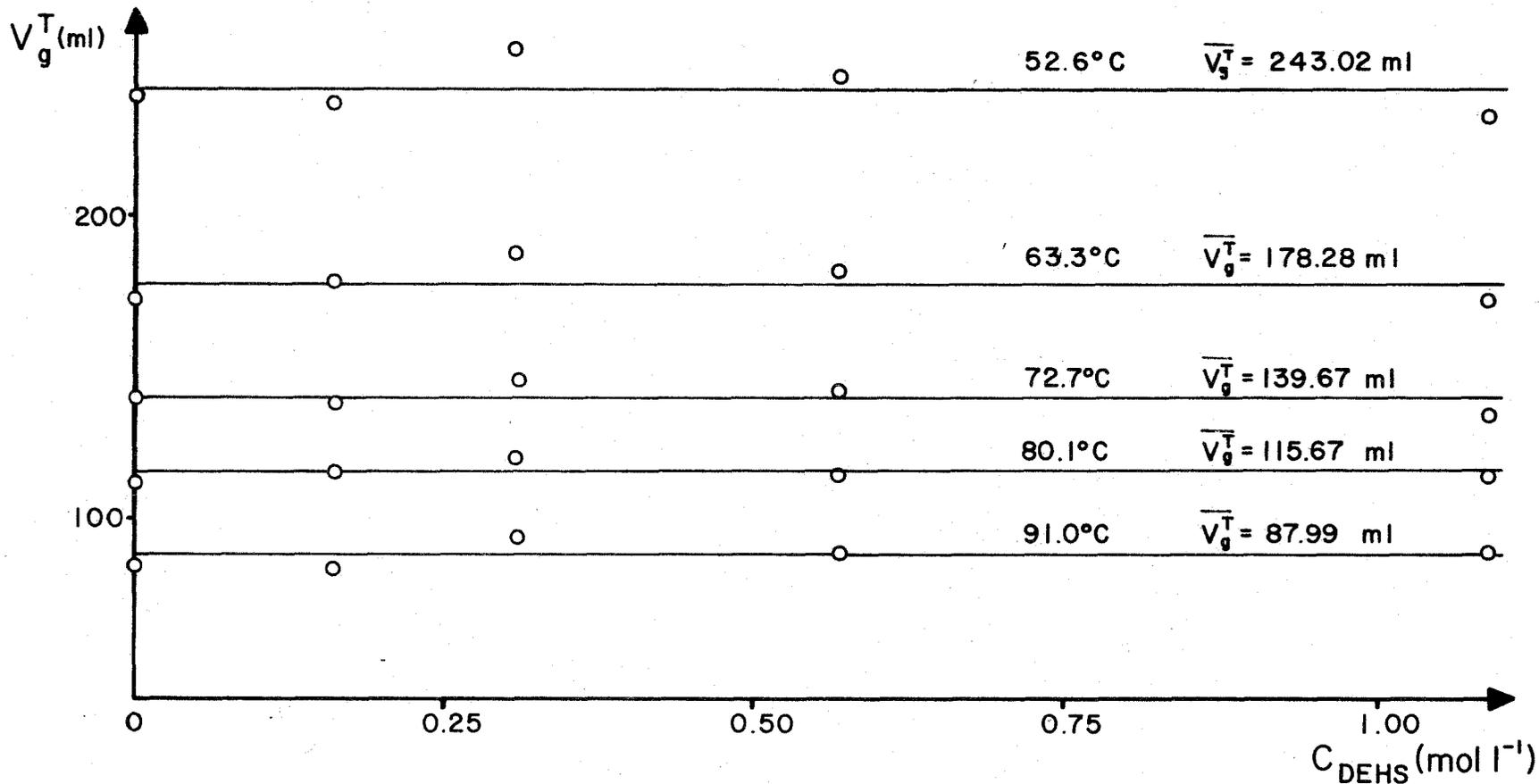
FIGURA 9

C O L U M N A							
TEMP. (°C)	1	2	3	4	5	\overline{V}_g^t	CV
52.6	240.05	238.36	255.93	247.40	233.37	243.02	3.62
63.3	173.14	179.97	186.20	181.15	170.94	178.28	4.00
72.7	138.85	138.70	143.99	142.40	134.39	139.67	2.67
80.1	112.94	116.80	120.27	115.01	113.34	115.67	2.58
91.0	85.40	84.18	93.56	89.06	87.75	87.99	4.15

Volumen de retención específico del ciclohexano en ml.

$$V_g^T = \frac{V_N}{W_L}$$

TABLA IV



RELACION ENTRE VOLUMEN DE RETENCION Y CONCENTRACION DE ACOMPLEJANTE PARA EL CICLOHEXANO

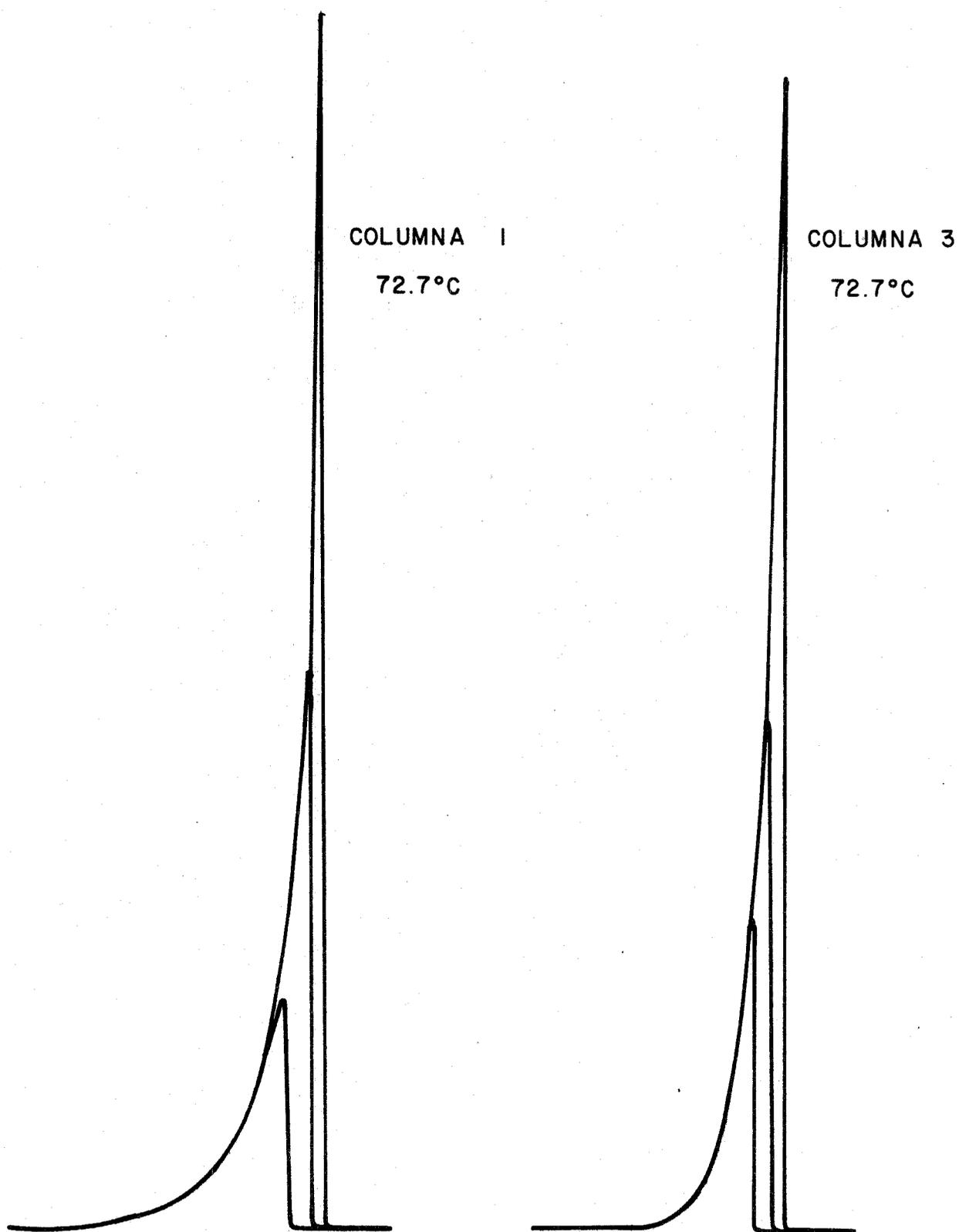
FIGURA 10

del promedio para cada temperatura. Esto demuestra que la constante de reparto K_L es la misma en todas las columnas y que la ecuación (21) es válida.

El coeficiente de variación de V_g^T de los resultados obtenidos con las cinco columnas es en promedio de 3.4%, mayor que el límite normalmente aceptado de 2%. De acuerdo al equipo utilizado era de esperarse este resultado; existe información obtenida con instrumentación de alta precisión en el que este coeficiente varía entre 0.2 y 0.4%¹⁷. Sin embargo, insistimos que en los resultados finales de este trabajo la limitación más importante se debe a los métodos gráficos empleados en la obtención de los datos necesarios para el cálculo de las K_L y K_c .

4. - Alcoholes.

Como se puede ver en la figura 11, las curvas de elución que se obtuvieron con los alcoholes son apreciablemente asimétricas, esta asimetría se observó incluso para las cantidades más pequeñas de soluto. Los demás resultados son semejantes.



RELACION ENTRE CANTIDAD DE SOLUTO Y VOLUMEN
DE RETENCION PARA EL 2 PROPANOL

FIGURA II

Esta asimetría es, sin lugar a dudas, consecuencia de isoterms no lineales de uno o varios de los mecanismos de retención de estos solutos en el sistema utilizado; por la forma de la curva deben ser del tipo Langmuir.

Si el único mecanismo de retención fuera el reparto gas/líquido o si la aportación de los mecanismos de adsorción fuera despreciable, sería extraño que con las cantidades más pequeñas de soluto no se alcanzaran las concentraciones de la porción lineal de la isoterma y se obtuvieran picos simétricos. Esto nos sugiere que hay otros mecanismos de retención diferentes al de reparto gas/líquido.

También en la figura 11 se puede observar que la "cola" de todos los picos es común; esto es, que la "cola" de un pico mayor es la representación gráfica de la relación h vs V_R .

Dado que el límite inferior de una isoterma es 0, si existe un intervalo $[\bar{c}_1, \bar{c}_2]$ donde $dq_L/d\bar{c} \approx q_L/\bar{c}$ y $(dq_L/d\bar{c})V_L \gg (dq_i/d\bar{c})\phi_i$ entonces:

$$\frac{dq_L}{d\bar{c}} V_L + \sum_{i \neq L} \frac{dq_i}{d\bar{c}} \phi_i + \frac{q_L}{\bar{c}} V_L \quad (44)$$

cuando $\bar{c} \rightarrow \bar{c}_1$

y de la ecuación (34)

$$V_N \rightarrow \frac{q_L}{\bar{c}} (1 + Kc Ca) V_L = \text{cte} \quad (46)$$

Como el cociente h/V_R es directamente proporcional a \bar{c} , al relacionar V_N vs h/V_R debemos encontrar una función asintótica a un valor constante de V_N .

En la figura 12 se encuentra la gráfica de V_N vs h/V_R realizada con los datos obtenidos del cromatograma del 2-propanol a 52.6°C en la columna 1. Las parejas de valores $(h/V_R, V_N)$ se obtuvieron a partir de la "cola" del cromatograma de $0.5 \mu\text{l}$ del alcohol, con una atenuación de $\times 64 \times 10^{-9}$ amp m V^{-1} . Tal como se predijo la función es asintótica a un valor constante de V_N . Para los demás alcoholes y temperaturas se obtienen curvas semejantes.

Tratar de obtener de esta gráfica el valor límite de V_N nos puede conducir a errores, pero al relacionar V_N vs $(h/V_R)^{-1}$ con los mismos datos de la figura 12 obtenemos la gráfica de la figura 13. Es apreciable que para los puntos de $(h/V_R)^{-1}$ menores, la función es prácticamente lineal (la proposición es empírica, con base en la observación de las gráficas) y como cuando $h/V_R \rightarrow \infty$ $(h/V_R)^{-1} \rightarrow 0$, el valor límite de V_N

se puede estimar con la ordenada al origen, obtenida del análisis de regresión lineal simple de estos últimos puntos.

Para la regresión lineal utilizamos en todos los casos los puntos de altura 10, 11, 12, 13, 14 y 15 cm de la "cola" de los cromatogramas obtenidos con el volumen de inyección y la atenuación ya mencionados. Los valores experimentales y los resultados de la regresión se encuentran en el apéndice A. Los coeficientes de determinación de las regresiones (r^2) son mayores de 0.9.

Pensamos que los valores de r^2 no son mayores debido a la incertidumbre asociada al método que nosotros utilizamos para obtener la información necesaria del cromatograma. Es te método consistió en trasladar las colas de los cromatogramas a papel milimétrico y ahí efectuar las lecturas de d_R y con este dato calcular V_R y V_N . Es posible que si la información básica se obtiene mediante un método más preciso los r^2 aumenten considerablemente.

En el apéndice B se encuentran las gráficas mencionadas de las "colas" de los cromatogramas en las que aparece h vs V_R . En esas mismas figuras hay rectas trazadas que parten del

origen. Cada una de ellas es el lugar geométrico de los puntos para los que $(h/V_R) = \text{constante}$. Los valores de V_N calculados con los puntos de intersección de una de esas rectas con los cinco cromatogramas corresponden a una misma \bar{c} . En el apéndice C se encuentran los datos de V_N calculados con las rectas que se muestran en las figuras del apéndice B. Las gráficas de V_N vs C_{DEHS} correspondientes aparecen en el apéndice D. En esas figuras también se encuentran las gráficas de los valores de V_N calculados en el apéndice A. (cuando $(h/VR) \rightarrow 0$), que de ahora en adelante representaremos por $V_N(\infty)$. De estas figuras es interesante hacer notar que solamente los valores de $V_N(\infty)$ presentan el comportamiento lineal esperado y es notable la buena correlación lineal que muestran. En la tabla V se encuentran los resultados del análisis de regresión; en todos los casos r^2 es mayor de 0.99.

A partir de los valores de la ordenada (a_0) y la pendiente (a_1), que se muestran en la tabla V, y con la expresión (46) podemos calcular la constante de reparto K_L y la constante de formación de puentes de hidrógeno K_c para cada alcohol a cada temperatura:

$$K_L = \frac{a}{V_L} \quad (47)$$

$$K_c = \frac{a_1}{a_0} \quad (48)$$

2 PROPANOL 52.6°C

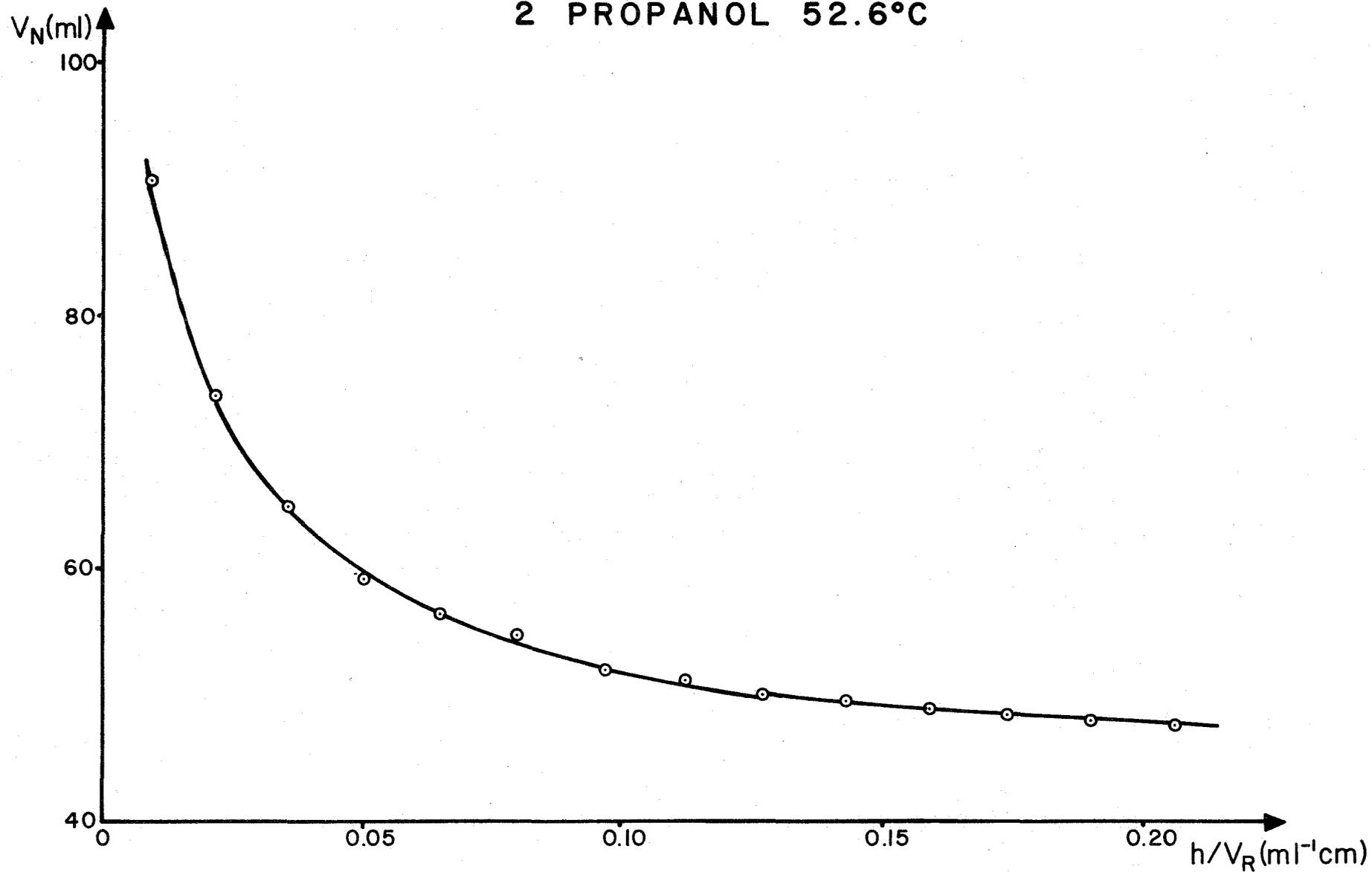


FIGURA 12

2 PROPANOL 52.6°C

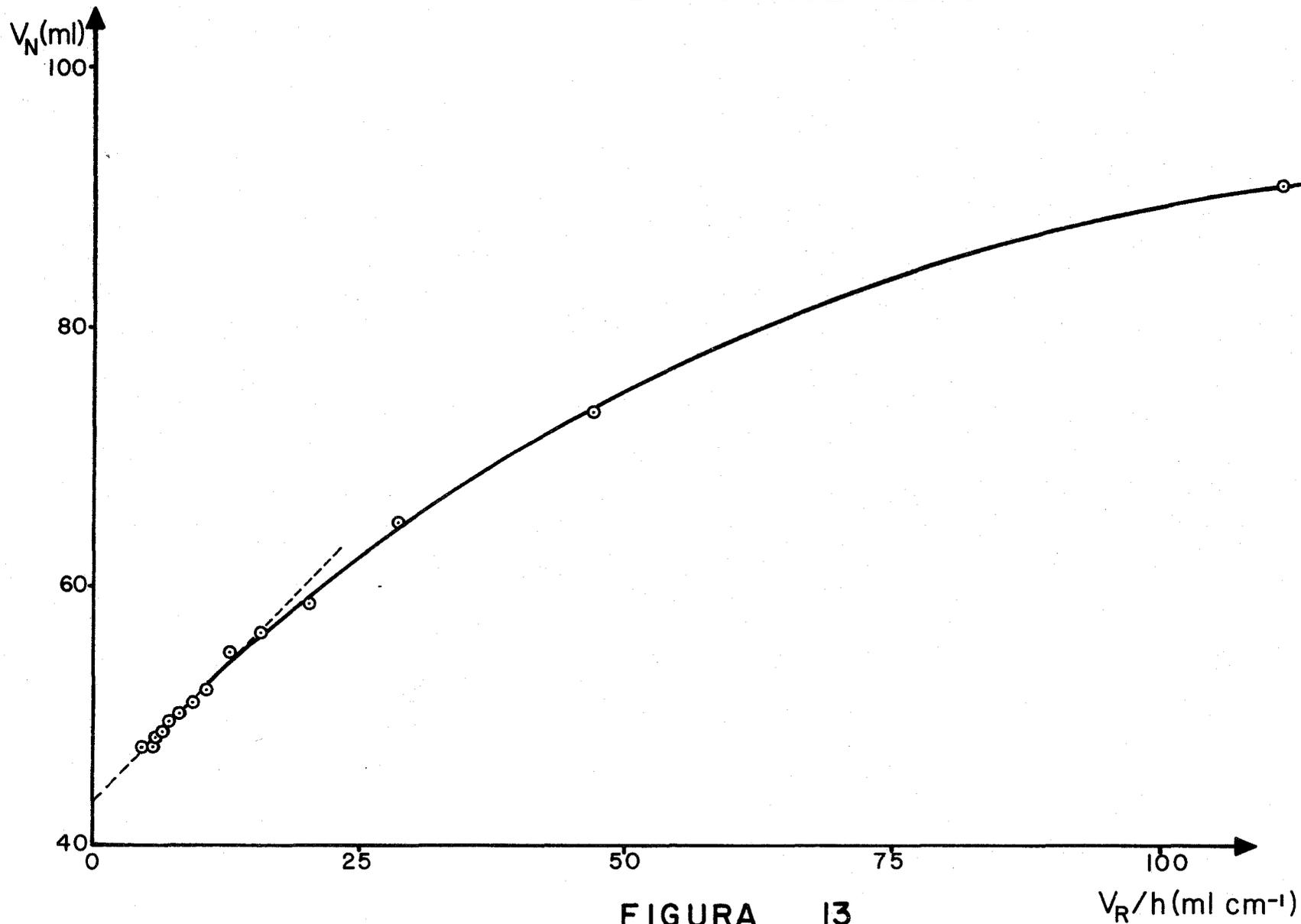


FIGURA 13

TEMPERATURA °C	METANOL			ETANOL			2 PROPANOL		
	a ₀	a ₁	r ²	a ₀	a ₁	r ²	a ₀	a ₁	r ²
52.6	7.9	18.6	0.995	23.0	50.8	0.997	44.5	72.2	0.998
63.3	5.4	15.6	0.996	18.9	31.1	0.992	32.4	48.3	0.998
72.7	2.9	10.6	0.991	14.6	21.2	0.998	26.2	29.1	0.996
80.1	2.4	9.6	0.882	13.3	18.4	0.998	22.1	25.1	0.997
91.0	2.3	6.7	0.987	11.1	13.9	0.991	18.8	17.1	0.992

RESULTADOS DE LA REGRESION LINEAL SIMPLE DE $V_N(\infty)$ vs C_{DEHS}

a₀ - ordenada al origen, a₁ - pendiente, r² - coeficiente de determinación.

TABLA V

Donde V_L es el volumen de ES en la columna 1 a la temperatura de operación que fue calculado con los datos de dilatometría ⁷ y con el peso de fase líquida en la columna. Estos datos se encuentran en la tabla VI.

En la tabla VII se encuentran los valores calculados de K_L , el intervalo de confianza al 90% y para el 2-propanol los valores publicados y los interpolados a partir de nuestros datos para las temperaturas utilizadas por Cadogan ⁷. Es importante hacer notar la concordancia que hay entre nuestros datos y los publicados. Excepto para el metanol, la precisión de la determinación es aceptable. En el caso del metanol lo que sucede es que se eluye demasiado rápido y el error relativo es muy grande porque, como ya hemos dicho, el factor de incertidumbre introducido por los métodos gráficos utilizados es constante e independiente del soluto.

A partir de K_L y con la relación ^{3, 7}:

$$Y_P^o = \frac{T \ell R}{P_2^o M K_L} \quad (49)$$

hemos calculado los coeficientes de actividad. En esta última relación: R es la constante universal de los gases (6.2361×10^4 mmHg ml mol⁻¹ °K⁻¹), P_2^o la presión de vapor del soluto -

DENSIDAD Y VOLUMEN DE ESCUALANO EN LA COLUMNA 1

TEMP. (°C)	ρ_L (g ml ⁻¹) ^b	V _L (ml) ^c
50 ^a	0.7900	
52.6	0.7883	1.848
60 ^a	0.7834	
63.3	0.7813	1.865
70 ^a	0.7770	
72.7	0.7752	1.880
80.1	0.7704	1.891
91.0	0.7634	1.909

^a Los valores de densidad del escualano a estas temperaturas se tomaron de la referencia 18. Con ellos se calculó que $\Delta\rho_L/\text{°C} = -6.5 \times 10^{-4} \text{ gml}^{-1} \text{°C}^{-1}$

^b Las densidades a las temperaturas de este trabajo se calcularon con los datos reportados y suponiendo una relación lineal entre ρ_L y T en este rango de temperaturas.

^c El volumen de escualano en la columna 1 se calculó con las densidades y el peso de fase líquida que se estimó en 1.457 g con el % de fase líquida y el peso de empaque en la columna.

TABLA VI

VALORES DE K_L

Temperatura (°C)	METANOL		ETANOL		2 PROPANOL		Ref. 18
	K_L	ΔK_L (90%)	K_L	ΔK_L (90%)	K_L	ΔK_L (90%)	
50					25 ^a		26
52.6	4.3	0.53	12.4	1.25	24.1	1.29	
60					19 ^a		19
63.3	2.9	0.41	10.1	1.18	17.4	0.94	
70					15 ^a		14
72.7	1.5	0.41	7.8	0.33	13.9	0.74	
80.1	1.3	0.72	7.0	0.30	11.7	0.88	
91.0	1.2	0.33	5.8	0.53	9.8	0.62	

^a Interpolados con la relación $\ln K_L$ vs $1/T$ (°K).

TABLA VII

(mmHg) a la temperatura T ($^{\circ}\text{K}$), M la masa molecular de la fase líquida (para el ES 422 g mol^{-1}) y ρ la densidad de la fase líquida (g ml^{-1}) a la temperatura T . Los resultados de los cálculos se encuentran en la tabla VIII.

Por supuesto que los γ_p° del 2-propanol coinciden con los publicados por Cadogan. En ese trabajo se puede ver que el valor para de los γ_p° en ES tiene el orden primario $>$ secundario $>$ terciario, que para un alcohol de la misma clase γ_p° aumenta si la cadena más larga es menor y que las ramificaciones lo disminuyen. Los resultados que nosotros hemos obtenido para el metanol y el etanol son consistentes con esta información.

A partir de los γ_p° se pueden calcular las propiedades molares parciales en exceso: \bar{h}^e de la pendiente de la relación $\ln \gamma_p^{\circ}$ vs $T(^{\circ}\text{K})^{-1}$, figura 14; \bar{g}^e directamente del valor de γ_p° ; y \bar{s}^e a partir de \bar{h}^e y \bar{g}^e . En la tabla IX se encuentran los valores calculados para 333.3°K ; a esta misma temperatura se ha encontrado ⁷ que la entalpía de mezcla de los alcoholes con ES varía poco y es, en promedio, de $3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Para el etanol y el 2-propanol nosotros encontramos valores algo mayores del orden de $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ pero dada la incertidumbre de ambos métodos estos valores no

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN ESCUALANO

Temp(°C)	METANOL		ETANOL		2 PROPANOL	
	$p_2^{\circ a}$ (mmHg)	γ_p°	$p_2^{\circ a}$ (mmHg)	γ_p°	$p_2^{\circ a}$ (mmHg)	γ_p°
52.6	441.1	20.0	233.4	13.1	186.4	8.5
63.3	694.6	19.3	382.9	10.1	311.9	7.2
72.7	1011.3	26.1	576.8	8.8	477.5	6.0
80.1	1340.3	23.1	784.2	7.3	657.0	5.2
91.0	1987.7	17.2	1205.2	5.9	1027.0	4.1

^a Tomados de la referencia 20

$\frac{1}{T} \times 10^3$ (°K ⁻¹)	METANOL		ETANOL		2 PROPANOL	
	$\ln \gamma_p^{\circ}$	$\Delta \ln \gamma_p^{\circ} (90\%)$	$\ln \gamma_p^{\circ}$	$\Delta \ln \gamma_p^{\circ} (90\%)$	$\ln \gamma_p^{\circ}$	$\Delta \ln \gamma_p^{\circ} (90\%)$
3.07	3.00	0.12	2.57	0.10	2.13	0.05
2.97	2.96	0.14	2.31	0.12	1.97	0.05
2.89	3.26	0.27	2.18	0.04	1.79	0.05
2.83	3.14	0.44	1.99	0.03	1.65	0.06
2.74	2.85	0.24	1.77	0.09	1.41	0.06

TABLA VIII

○ 2 PROPANOL
× ETANOL
◉ METANOL

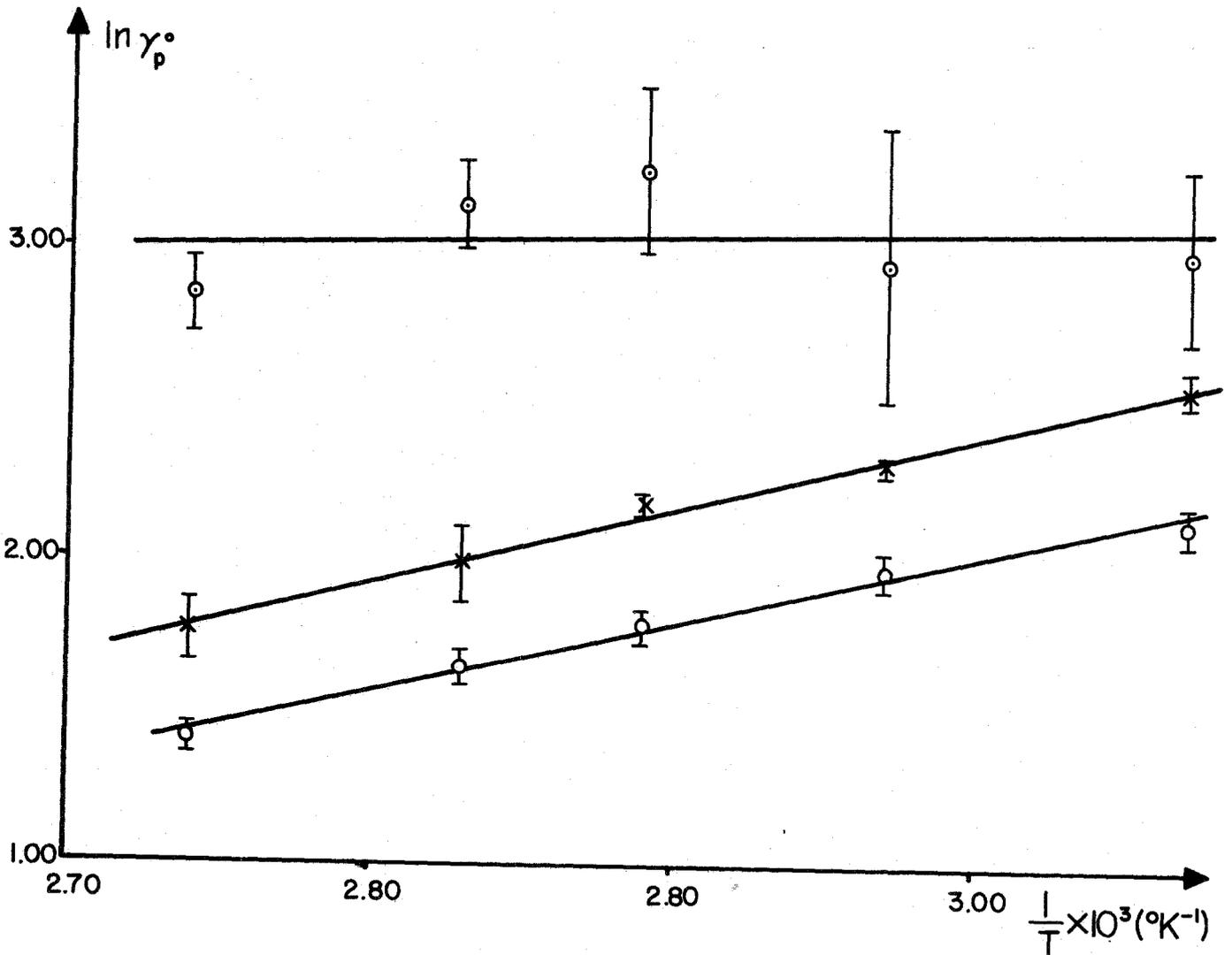


FIGURA 14

son inconsistentes. Por otro lado, en la literatura aparece un estudio de estos parámetros para los alcoholes C3-C5 y parafinas C5-C9 en donde encontraron valores del orden de $5.4 \text{ kcal mol}^{-1} \cdot 24$.

Los valores que hemos calculado para el metanol son anormales. Aunque se podría esperar un comportamiento extraño, debido a que es muy polar, los resultados de este alcohol no son significativos por la incertidumbre que hay sobre ellos.

En la tabla X están: los valores calculados de las constantes de formación de puentes de hidrógeno, el intervalo de confianza al 90% para esos valores y, para el 2-propanol, los reportados para la reacción con didecilsebacato⁸ y los interpolados a partir de los nuestros para las temperaturas utilizadas en ese trabajo.

Aunque nuestros valores son ligeramente más bajos no podemos decir, por la precisión de ambos métodos, que la diferencia es significativa y que la interacción de los alcoholes con el didecil sebacato es mayor que con el DEHS; podría ser que la ramificación en la posición 2 del alcohol del ester tuviera este efecto.

PROPIEDADES MOLARES PARCIALES A 333.3° K EN ESCUALANO

	\bar{h}^e (Kcal mol ⁻¹)	\bar{g}^e (Kcal mol ⁻¹)	S^e (calmol grado ⁻¹)
METANOL	0.27	4.47	- 12.6
ETANOL	4.76	1.59	9.5
2 PROPANOL	4.35	1.33	9.1

TABLA IX

VALORES DE Kc

Temp(°C)	METANOL		ETANOL		2 PROPANOL		Ref. 19
	Kc	Kc(90%)	Kc	Kc(90%)	Kc	Kc(90%)	
50					1.72 ^a		1.80
52.6	2.4	0.33	2.2	0.29	1.6	0.13	
60					1.45 ^a		1.63
63.3	2.9	0.47	1.6	0.28	1.5	0.12	
70					1.24 ^a		1.48
72.7	3.7	1.10	1.5	0.11	1.1	0.11	
80.1	4.0	1.97	1.4	0.09	1.1	0.12	
91.0	2.9	0.85	1.3	0.20	0.9	0.13	

^a Interpolados con la relación $\ln Kc$ vs $1/T(^{\circ}K)$

TABLA X

Como era de esperarse los valores para el etanol son mayores que los del 2-propanol y los del metanol aún más grandes. Una vez más la incertidumbre sobre los resultados del metanol no nos permite decir si este alcohol tiene un comportamiento diferente al de los otros alcoholes.

En la tabla XI se encuentran los valores de ΔH° , ΔG° y ΔS° para 333.3°K calculados para el etanol y el 2 propanol. El ΔH° se obtuvo a partir de la pendiente de la relación $\ln K_c$ vs $T (^{\circ}K)^{-1}$, figura 15, ΔG° del valor interpolado de $\ln K_c$ y ΔS° con la diferencia $(\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ})/T$.

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LA FORMACION DE
PUENTES DE HIDROGENO

	ΔH° (Kcal mol ⁻¹)	ΔG° (cal mol ⁻¹)	ΔS° (cal mol ⁻¹ ok ⁻¹)
Etanol	-3.02	- 398.22	- 7.85
2 Propanol	-3.62	- 245.91	-10.14

T A B L A X I

Los valores de ΔH° y ΔS° que nosotros encontramos son menores que los reportados¹⁸, -2.4 kcal mol⁻¹ y -6.4 cal -

○ 2 PROPANOL

× ETANOL

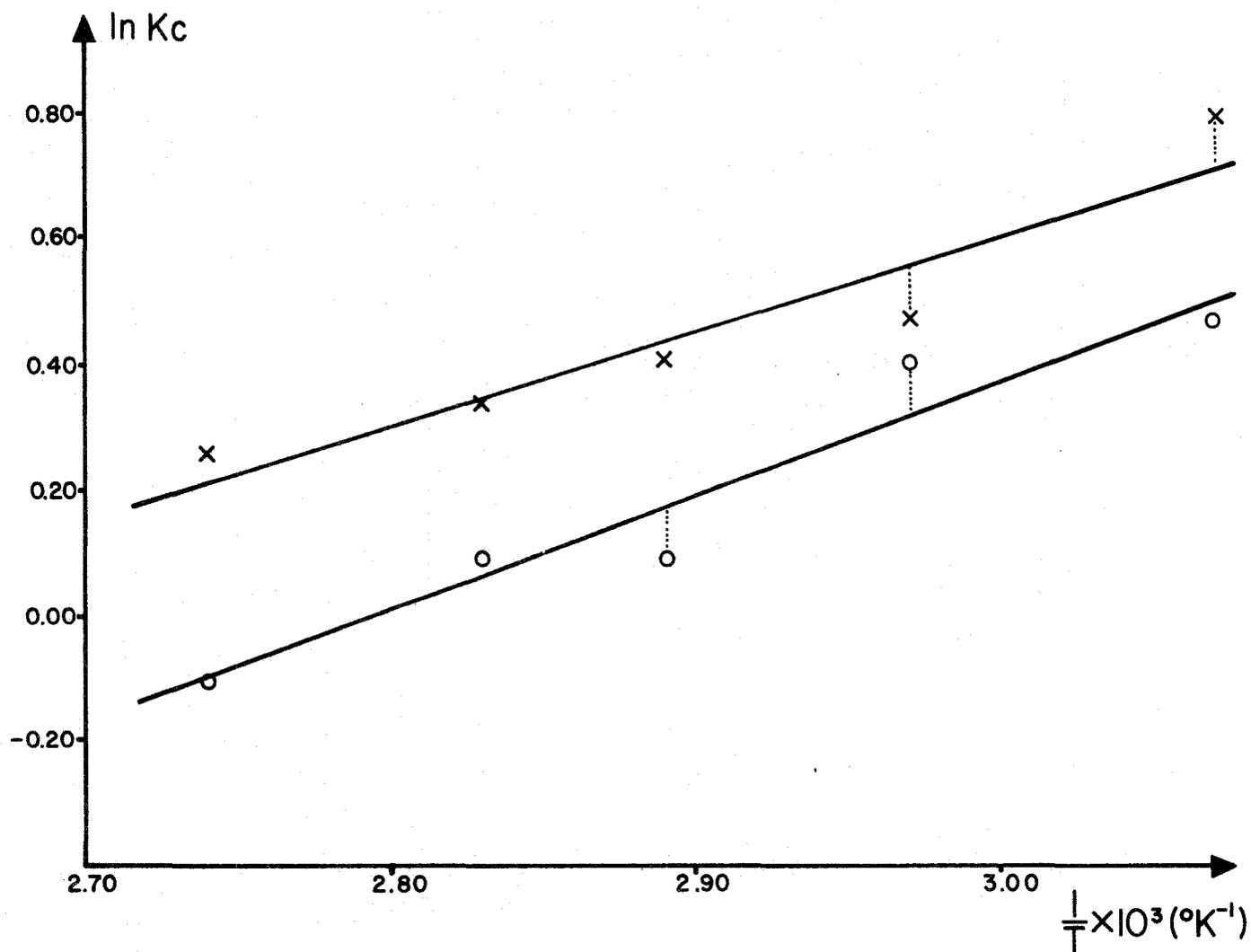


FIGURA 15

$\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ respectivamente, pero en ese mismo trabajo se apunta que esos valores son ligeramente altos.

En las gráficas del apéndice D se observa un fenómeno interesante: es notable, como para valores finitos de h/V_R , especialmente los más pequeños, no se obtiene la relación lineal esperada. En todos los casos los V_N disminuyen rápidamente para concentraciones bajas de DEHS y a partir de una concentración aproximada de 0.3 M se recupera, y sigue un comportamiento lineal.

Para discutir este fenómeno utilicemos la ecuación (34) que cuando $(h/VR) \rightarrow 0$ la escribiremos:

$$V_N(0) = K_L (1 + Kc c_{\text{DEHS}}) V_L + \sum_{i \neq L} (dq_i/d\bar{c}) \phi_i \quad (50)$$

Según nuestra hipótesis de trabajo:

$$V_N(\infty) = K_L (1 + Kc c_{\text{DEHS}}) V_L \quad (51)$$

Con la diferencia de estas ecuaciones:

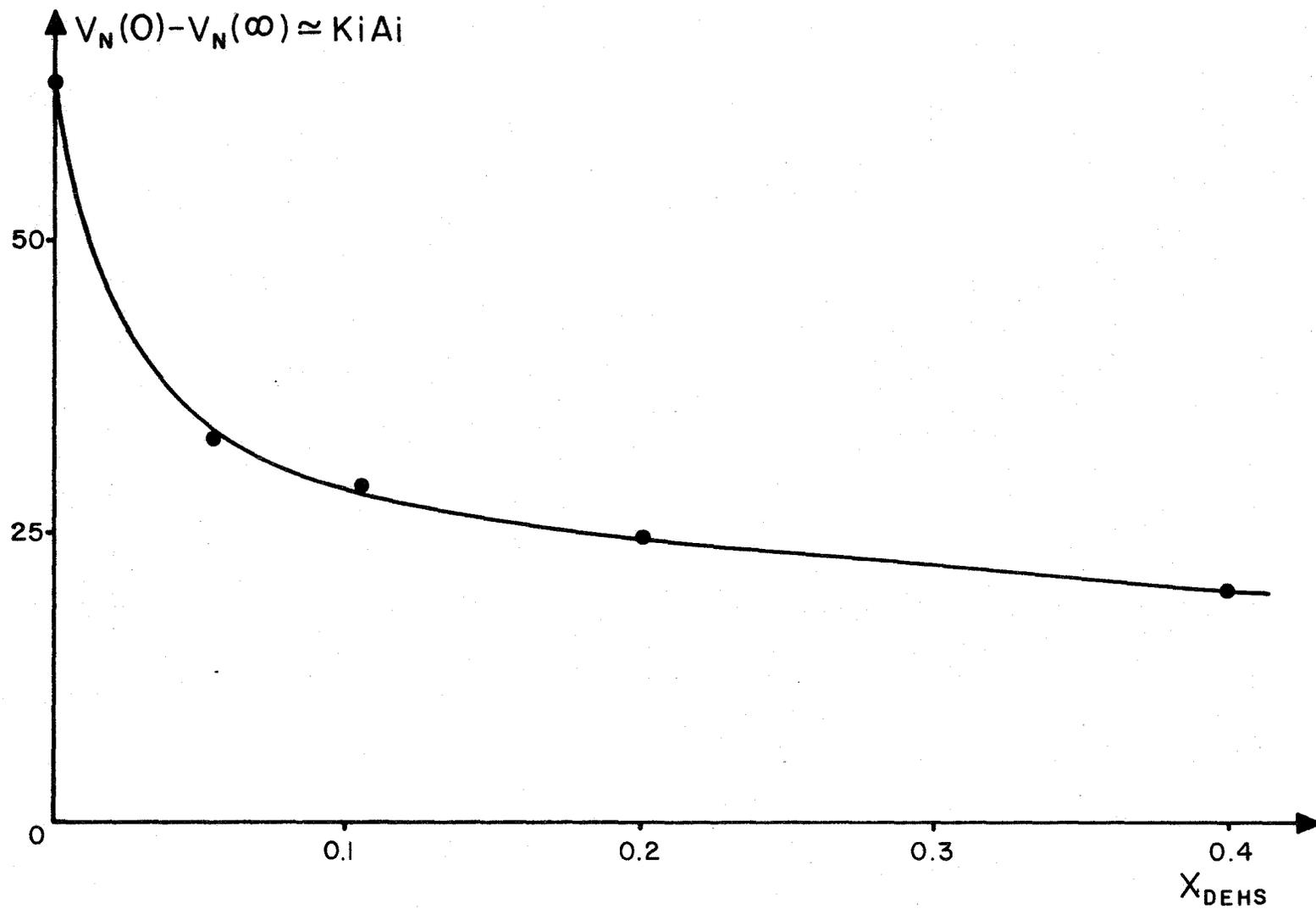
$$V_N(0) - V_N(\infty) = \sum_{i \neq L} (dq_i/d\bar{c}) \phi_i \quad (52)$$

como el término de la derecha de (52) corresponde a $\bar{c} \rightarrow 0$

y como los "i" mecanismos que podemos tener son adsorción en el líquido (AL) y en el sólido (AS), esta relación la podemos expresar como:

$$V_N(0) - V_N(\infty) = K_{AL} A_L + K_{AS} A_S$$

En la figura 16 está la gráfica de $V_N(0) - V_N(\infty)$ vs c_{DEHS} para el 2-propanol a $52.6^\circ C$. Como $V_N(0)$ se tomaron los de $(h/VR) = 4.17 \times 10^{-3}$. En esta gráfica se ve que hay una dependencia de estos términos en función de la concentración del acomplejante. Como las áreas no deben variar apreciablemente, este comportamiento se debe a variación de las constantes de adsorción. Esta gráfica tiene el mismo aspecto que la de la tensión superficial de una solución en función de la concentración de soluto, y precisamente las constantes de adsorción en las intercaras son proporcionales a la tensión superficial. Esto sugiere que sería posible estudiar algunos fenómenos de las intercaras con este tratamiento de datos.



RELACION ENTRE $V_N(0) - V_N(\infty)$ vs X_{DEHS}
2 PROPANOL 52.6°C
FIGURA 16

CUARTA PARTE

. Conclusiones

CONCLUSIONES

Basados en:

- a) Que la forma de la figura 12 es la que se predice a partir de nuestra hipótesis.
- b) La coincidencia de los valores de K_L y K_c del 2-propanol con los que se reportan en la literatura.
- c) La consistencia que existe entre los valores de K_L y K_c calculados para los tres alcoholes, con reservas para el metanol.
- d) La congruencia de los parámetros termodinámicos calculados con los que se reportan en la literatura.

Podemos concluir que: para los sistemas estudiados sí existe el intervalo de concentraciones $[\bar{c}_1, \bar{c}_2]$ en el que las isothermas tienen las características propuestas y que el método basado en la extrapolación de la tendencia de V_N , conforme \bar{c} aumenta, es válido para el cálculo de constantes de reparto, de formación de complejos y de las propiedades ter-

modinámicas derivadas de ellas. Además, estos valores corresponden a los calculados a dilución infinita.

Pensamos que es necesario ampliar este trabajo. Primero, con el mismo sistema de columnas pero utilizando un mayor número de alcoholes para darle solidez al método propuesto; después, con otros sistemas para investigar si el método puede ser de uso general.

Para aumentar considerablemente la precisión de las determinaciones es necesario utilizar un sistema no gráfico para el manejo de los datos de elución. En caso de que se utilice, como fuente primaria de información, el cromatograma obtenido en un graficador potenciométrico, como en este trabajo, se deben usar velocidades de carta suficientemente grandes para que el error relativo, que proviene de medir distancias como dato inicial, sea lo menor posible.

Pensamos que es importante investigar la relación (53) y las consideraciones que alrededor de ella se hicieron, pues podría ser una posibilidad muy interesante para estudiar fenómenos en la intercarga gas/líquido.

APENDICE A

h (cm)	COLUMNA				
	1	2	3	4	5
15	31.5	36.8	39.1	43.3	52.0
14	31.7	37.5	39.6	43.9	52.5
13	32.3	37.8	39.9	44.1	53.0
12	32.6	38.1	40.1	44.6	53.3
11	33.3	38.9	40.6	44.9	53.6
10	33.8	39.4	41.0	45.8	54.6

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
2.1	11.0	2.5	15.4	2.6	17.1	2.9	22.3	3.5	32.0
2.3	11.2	2.7	16.0	2.8	17.6	3.1	22.9	3.8	32.5
2.5	11.8	2.9	16.3	3.1	17.9	3.4	23.1	4.1	33.0
2.7	12.1	3.2	16.6	3.3	18.1	3.7	23.6	4.4	33.3
3.0	12.8	3.5	17.4	3.7	18.6	4.1	23.9	4.9	33.6
3.4	13.3	3.9	17.8	4.1	19.0	4.6	24.8	5.5	34.6

ORDENADA ($V_N(\omega)$)

PENDIENTE

r^2

7.05
1.87
0.99

11.34
1.68
0.98

14.11
1.21
0.98

18.53
1.35
0.98

27.87
1.21
0.98

TABLA A1 : METANOL 52.6°C

h (cm)	COLUMNA				
	1	2	3	4	5
15	29.3	32.5	35.2	38.8	45.6
14	30.1	33.3	35.5	39.2	46.4
13	30.3	33.6	35.7	39.7	46.6
12	30.9	33.8	36.0	40.0	47.0
11	31.4	34.3	36.6	40.3	47.5
10	31.7	34.7	36.8	40.7	47.7

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
2.0	8.7	2.2	10.9	2.3	13.6	2.6	17.3	3.0	25.3
2.2	9.5	2.4	11.6	2.5	13.9	2.8	17.7	3.3	26.1
2.3	9.7	2.6	11.9	2.7	14.1	3.1	18.2	3.6	26.3
2.6	10.3	2.8	12.1	3.0	14.4	3.3	18.5	3.9	26.7
2.9	10.8	3.1	12.6	3.3	15.0	3.7	18.8	4.3	27.2
3.2	11.1	3.4	13.0	3.7	15.2	4.1	19.2	4.8	27.4

ORDENADA (V_N (ml))

PENDIENTE

r^2

5.17
1.91
0.95

7.53
1.63
0.97

10.91
1.19
0.98

14.26
1.23
0.97

22.19
1.13
0.94

TABLA A II : METANOL 63.3 °C

COLUMNA					
$h(\text{cm})$	1	2	3	4	5
15	27.3	29.9	31.0	33.8	38.8
14	27.9	30.1	31.2	34.3	39.5
13	28.1	30.7	31.8	34.6	39.9
12	29.0	31.0	32.2	34.8	40.1
11	29.2	31.2	32.6	35.2	40.9
10	29.9	31.7	33.2	35.7	41.3

$V_R(\text{ml})$

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	$V_N(\text{ml})$								
1.8	6.4	2.0	8.2	2.1	9.4	2.3	12.0	2.6	18.5
2.0	7.0	2.2	8.4	2.2	9.6	2.5	12.5	2.8	19.2
2.2	7.2	2.4	8.9	2.4	10.2	2.7	12.8	3.1	19.6
2.4	8.1	2.6	9.2	2.7	10.6	2.9	13.0	3.3	19.8
2.7	8.3	2.8	9.4	3.0	11.0	3.2	13.4	3.7	20.6
3.0	9.0	3.2	9.9	3.3	11.6	3.6	13.9	4.1	21.0

ORDENADA ($V_N(\text{ml})$)

PENDIENTE

r^2

2.68	5.31	5.77	8.95	19.54
2.12	1.46	1.77	1.39	1.61
0.97	0.98	0.98	0.98	0.97

TABLA A III : METANOL 72.7°C

D. U. I. M. I. C. A.
D. E. F. G.



h (cm)	COLUMNA				
	1	2	3	4	5
15	27.9	27.9	28.7	32.5	37.0
14	28.5	28.5	29.4	33.0	37.6
13	28.6	28.8	29.6	33.2	37.6
12	28.8	29.1	29.8	33.6	38.0
11	29.0	29.3	30.2	34.0	38.5
10	29.4	30.2	30.5	34.2	38.7

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
1.9	6.8	1.9	6.1	1.9	6.3	2.2	10.3	2.5	16.5
2.0	7.4	2.0	6.7	2.1	7.0	2.4	10.8	2.7	17.1
2.2	7.5	2.2	7.0	2.3	7.2	2.5	11.0	2.9	17.1
2.4	7.7	2.4	7.3	2.5	7.4	2.8	11.4	3.2	17.5
2.6	7.9	2.7	7.5	2.7	7.8	3.1	11.8	3.5	18.0
2.9	8.3	3.0	8.3	3.1	8.1	3.4	12.0	3.9	18.2

ORDENADA ($V_N(\infty)$)

PENDIENTE

r^2

4.62	3.10	3.86	7.44	13.73
1.28	1.78	1.91	1.38	1.18
0.91	0.94	0.93	0.96	0.95

TABLA A IV : METANOL 80.1°C

h (cm)	COLUMNA				
	1	2	3	4	5
15	25.8	28.4	28.4	30.5	34.0
14	26.1	28.8	28.8	30.8	34.5
13	26.4	29.1	29.1	31.3	35.0
12	26.8	29.4	29.4	31.7	35.2
11	27.0	29.6	29.6	31.7	35.6
10	27.4	30.2	30.2	31.9	36.2

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
1.7	4.7	1.9	6.5	1.9	6.8	2.0	8.2	2.3	13.2
1.9	5.0	2.1	6.9	2.1	7.2	2.2	8.5	2.5	13.7
2.0	5.3	2.2	7.2	2.2	7.5	2.4	9.0	2.7	14.2
2.2	5.7	2.5	7.5	2.5	7.8	2.6	9.4	2.9	14.4
2.5	5.9	2.7	7.7	2.7	8.0	2.9	9.4	3.2	14.8
2.7	6.3	3.0	8.2	3.0	8.6	3.2	9.6	3.6	15.4

ORDENADA (V_N (ml))

PENDIENTE

r^2

2.12	3.85	3.99	6.03	9.64
1.55	1.45	1.52	1.17	1.62
0.97	0.98	0.98	0.87	0.98

TABLA A V : METANOL 91.0 °C

h (cm)	COLUMNA				
	1	2	3	4	5
15	46.2	58.3	62.2	75.4	100.0
14	46.7	58.6	62.5	75.6	100.3
13	47.3	58.8	62.7	75.8	100.5
12	47.6	59.0	62.8	76.1	100.8
11	48.3	59.3	63.1	76.4	100.8
10	48.5	59.9	63.8	76.7	101.0

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
3.1	25.7	3.9	35.7	4.1	40.2	5.0	54.4	6.7	80.0
3.3	26.2	4.2	36.0	4.5	40.5	5.4	54.6	7.2	80.3
3.6	26.8	4.5	36.1	4.8	40.7	5.8	54.8	7.7	80.5
4.0	27.1	4.9	36.3	5.2	40.8	6.3	55.1	8.4	80.8
4.4	27.8	5.4	36.6	5.7	41.1	6.9	55.4	9.2	80.8
4.9	28.0	6.0	37.2	6.4	41.8	7.7	55.7	10.1	81.0

ORDENADA (V_N (ml)) 22.00
 PENDIENTE 1.27
 r^2 0.95

33.12
 0.66
 0.98

37.52
 0.65
 0.97

51.95
 0.99
 0.99

78.29
 0.28
 0.90

TABLA A VI : ETANOL 52.6 °C

COLUMNA					
h (cm)	1	2	3	4	5
15	42.2	50.7	53.7	60.1	75.4
14	42.8	51.0	54.0	60.7	75.9
13	43.3	51.2	54.1	60.7	75.9
12	43.8	51.7	54.3	60.9	76.1
11	44.4	52.0	54.4	61.3	76.4
10	44.9	52.3	55.1	61.8	77.0

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
2.8	21.6	3.4	28.0	3.6	32.1	4.0	38.6	5.0	55.1
3.1	22.2	3.6	28.3	3.9	32.4	4.3	39.2	5.4	55.6
3.3	22.7	3.9	28.5	4.2	32.5	4.7	39.2	5.8	55.6
3.7	23.2	4.3	29.0	4.5	32.7	5.1	39.4	6.3	55.8
4.0	23.8	4.7	29.3	4.9	32.8	5.6	39.8	6.9	56.1
4.5	24.3	5.2	29.6	5.5	33.5	6.2	40.3	7.7	56.7

ORDENADA (V_N)

PENDIENTE

r^2

17.28	25.05	29.69	36.00	52.54
1.59	0.89	0.67	0.67	0.53
0.98	0.98	0.95	0.94	0.95

TABLA A VII : ETANOL 63.3 °C

h (cm)	COLUMNA				
	1	2	3	4	5
15	37.7	43.3	45.2	51.1	61.1
14	37.9	43.5	45.7	51.3	61.3
13	37.9	43.5	45.7	51.3	61.4
12	38.5	43.8	46.0	51.5	62.0
11	38.8	44.4	46.6	51.8	62.8
10	39.0	44.6	46.8	52.4	62.7

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
2.5	16.8	2.9	20.8	3.0	23.6	3.4	29.3	4.1	40.8
2.7	17.0	3.1	21.0	3.3	24.1	3.7	29.5	4.4	41.0
2.9	17.0	3.3	21.0	3.5	24.1	3.9	29.5	4.7	41.1
3.2	17.6	3.7	21.3	3.8	24.4	4.3	29.7	5.2	41.7
3.5	17.9	4.0	21.8	4.2	25.0	4.7	30.0	5.7	42.1
3.9	18.1	4.5	22.0	4.7	25.2	5.2	30.6	6.3	42.4

ORDENADA (V_N)

14.26

18.50

20.83

26.90

37.59

PENDIENTE

1.01

0.79

0.95

0.68

0.77

r^2

0.95

0.96

0.96

0.94

0.98

TABLA A VIII : ETANOL 72.7 °C

COLUMNA					
h (cm)	1	2	3	4	5
15	37.0	40.4	40.4	47.6	55.8
14	37.3	40.8	40.8	47.8	56.4
13	37.6	41.0	41.0	47.8	56.6
12	37.6	41.0	41.0	48.1	56.8
11	38.1	41.2	41.2	48.4	56.9
10	38.7	41.6	41.6	48.7	57.1

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
2.5	15.9	2.7	17.9	2.7	18.0	3.2	25.4	3.7	35.3
2.7	16.2	2.9	18.3	2.9	18.4	3.4	25.6	4.0	35.9
2.9	16.5	3.2	18.5	3.2	18.6	3.7	25.6	4.4	36.1
3.1	16.5	3.4	18.5	3.4	18.6	4.0	25.9	4.7	36.3
3.5	17.0	3.7	18.7	3.7	18.8	4.4	26.2	5.2	36.4
3.9	17.6	4.2	19.1	4.2	19.2	4.9	26.5	5.7	36.6

ORDENADA ($V_N(\omega)$)

PENDIENTE

r^2

13.06	16.12		23.32	33.47
1.15	0.71		0.65	0.57
0.98	0.94		0.98	0.86

TABLA A IX : ETANOL 80.1°C

COLUMNA					
$h(\text{cm})$	1	2	3	4	5
15	34.6	37.6	38.2	42.9	49.3
14	35.0	37.6	38.5	43.2	49.5
13	35.2	37.8	38.7	43.4	49.9
12	35.2	37.9	39.0	43.4	49.9
11	35.5	38.3	39.2	43.7	50.2
10	35.8	38.5	39.4	43.9	50.5

$V_R(\text{ml})$

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	$V_N(\text{ml})$								
2.3	13.5	2.5	15.2	2.5	16.6	2.9	20.6	3.3	28.5
2.5	13.9	2.7	15.2	2.8	16.9	3.1	20.9	3.5	28.7
2.7	14.1	2.9	15.4	3.0	17.1	3.3	21.1	3.8	29.1
2.9	14.1	3.2	15.5	3.3	17.4	3.6	21.1	4.2	29.1
3.2	14.4	3.5	15.9	3.6	17.6	4.0	21.4	4.6	29.4
3.6	14.7	3.9	16.1	3.9	17.8	4.4	21.6	5.1	29.7

ORDENADA ($V_N(\text{ml})$)

PENDIENTE

r^2

11.71	13.37	14.49	18.97	26.53
0.84	0.70	0.86	0.60	0.63
0.95	0.96	0.99	0.94	0.95

TABLA A \bar{x} : ETANOL 91.0°C

h (cm)	COLUMNA				
	1	2	3	4	5
15		85.1	92.9	111.3	144.9
14	68.0	85.4	92.9	111.8	145.4
13	68.3	86.1	93.2	112.4	145.6
12	69.0	86.1	93.5	112.4	146.0
11	69.3	86.8	94.0	112.7	146.0
10	70.0	87.4	94.5	113.2	146.5

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
		5.7	61.0	6.2	70.4	7.4	90.3	9.7	129.5
4.9	47.5	6.1	61.2	6.6	70.9	8.0	90.8	10.4	125.4
5.3	47.8	6.6	61.9	7.2	71.2	8.6	91.4	11.2	125.6
5.6	48.5	7.2	61.9	7.8	71.5	9.4	91.4	12.2	126.0
6.3	48.8	7.9	62.5	8.5	72.0	10.2	91.7	13.3	126.0
7.0	49.5	8.7	63.1	9.5	72.5	11.3	92.2	14.7	126.5

ORDENADA ($V_N(\infty)$)
 PENDIENTE
 r^2

42.98	57.12	66.75	87.24	129.30
0.94	0.68	0.61	0.44	0.29
0.96	0.97	0.99	0.92	0.93

TABLA A XI : 2 PROPANOL 52.6°C

h (cm)	COLUMNA				
	1	2	3	4	5
15	57.0	68.9	73.6	84.6	106.9
14	57.5	69.4	73.8	85.5	107.2
13	57.8	70.0	74.5	85.7	107.4
12	58.6	70.4	74.9	85.7	107.4
11	59.5	70.7	74.9	86.3	107.6
10	60.0	71.6	75.7	86.8	108.0

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
3.8	36.4	4.6	45.2	4.9	52.0	5.6	63.1	7.1	86.6
4.1	36.9	5.0	45.7	5.3	52.2	6.1	64.0	7.7	86.7
4.4	37.2	5.4	46.2	5.7	52.9	6.6	64.2	8.3	87.1
4.9	38.0	5.9	46.6	6.2	53.3	7.1	64.2	9.0	87.1
5.4	38.9	6.4	46.9	6.8	53.3	7.8	64.8	9.8	87.3
6.0	39.4	7.2	47.7	7.6	54.1	8.7	65.3	10.8	87.7

ORDENADA (V_N)

PENDIENTE

r^2

31.08
1.41
0.99

41.06
0.93
0.99

48.37
0.76
0.94

59.87
0.63
0.92

84.8
0.26
0.95

TABLA A VII : 2 PROPANOL 63.3°C

h (cm)	COLUMNA				
	1	2	3	4	5
15	49.1	58.0	60.2	68.0	82.5
14	49.6	58.2	60.5	68.6	83.3
13	49.8	58.9	61.1	69.1	83.6
12	50.2	59.1	61.3	69.4	83.8
11	50.4	59.1	61.5	70.0	84.7
10	51.0	59.7	62.2	70.2	85.1

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
3.3	28.2	3.9	34.7	4.0	38.6	4.5	46.2	5.5	62.2
3.5	28.7	4.2	34.9	4.3	38.9	4.9	46.8	6.0	63.0
3.8	28.9	4.5	35.5	4.7	39.5	5.3	47.3	6.4	63.3
4.2	29.3	4.9	35.7	5.1	39.7	5.8	47.6	7.0	63.5
4.6	29.5	5.4	35.7	5.6	39.9	6.4	48.2	7.7	64.4
5.1	30.1	6.0	36.3	6.2	40.6	7.0	48.4	8.5	64.8

ORDENADA (V_N)

PENDIENTE

r^2

25.22	32.04	35.26	42.50	57.82
0.95	0.71	0.86	0.87	0.83
0.97	0.91	0.97	0.96	0.97

TABLA A XIII : 2 PROPANOL 72.7 °C

COLUMNA					
h (cm)	1	2	3	4	5
15	46.7	52.2		60.9	73.5
14	47.0	52.4		61.3	74.0
13	47.5	52.6		61.5	74.0
12	47.8	53.3		62.1	74.5
11	47.8	53.5		62.5	74.9
10	48.6	53.8		62.6	75.2

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
3.1	25.6	3.5	29.1			4.1	38.7	4.9	53.0
3.4	25.9	3.7	29.2			4.4	39.1	5.3	53.5
3.7	26.4	4.0	29.4			4.7	39.3	5.7	53.5
4.0	26.7	4.4	30.1			5.2	39.9	6.2	54.0
4.3	26.7	4.9	30.3			5.7	40.3	6.8	54.5
4.9	27.5	5.4	30.3			6.3	40.4	7.5	54.7

ORDENADA ($V_N(\omega)$)	22.49	26.14		35.53	49.93
PENDIENTE	1.02	0.84		0.81	0.65
r^2	0.97	0.96		0.95	0.97

TABLA A XIV : 2 PROPANOL 80.100

h (cm)	COLUMNA				
	1	2	3	4	5
15	42.9	46.6	49.1	53.1	62.2
14	43.4	46.7	49.3	53.4	62.8
13	43.7	47.0	49.5	53.8	63.2
12	43.9	47.2	49.9	54.0	63.4
11	44.0	47.9	50.5	54.6	63.7
10	44.6	48.1	50.5	54.9	64.6

V_R (ml)

1		2		3		4		5	
$(h/V_R)^{-1}$	V_N (ml)								
2.9	21.8	3.1	23.7	3.3	27.5	3.5	30.8	4.1	41.4
3.1	22.3	3.3	23.8	3.5	27.7	3.8	31.1	4.5	42.0
3.4	22.6	3.6	24.1	3.8	27.9	4.1	31.5	4.9	42.4
3.7	22.8	3.9	24.3	4.1	28.3	4.5	31.7	5.3	42.6
4.0	22.9	4.4	24.9	4.6	28.9	5.0	32.3	5.8	42.9
4.5	23.5	4.8	25.1	5.1	28.9	5.5	32.6	6.5	43.8

ORDENADA ($V_N(\omega)$)

PENDIENTE

r^2

19.26

0.94

0.95

20.95

0.87

0.99

24.71

0.86

0.94

27.67

0.91

0.99

37.76

0.92

0.97

TABLA A XV : 2 PROPANOL 91.0 °C

APENDICE B

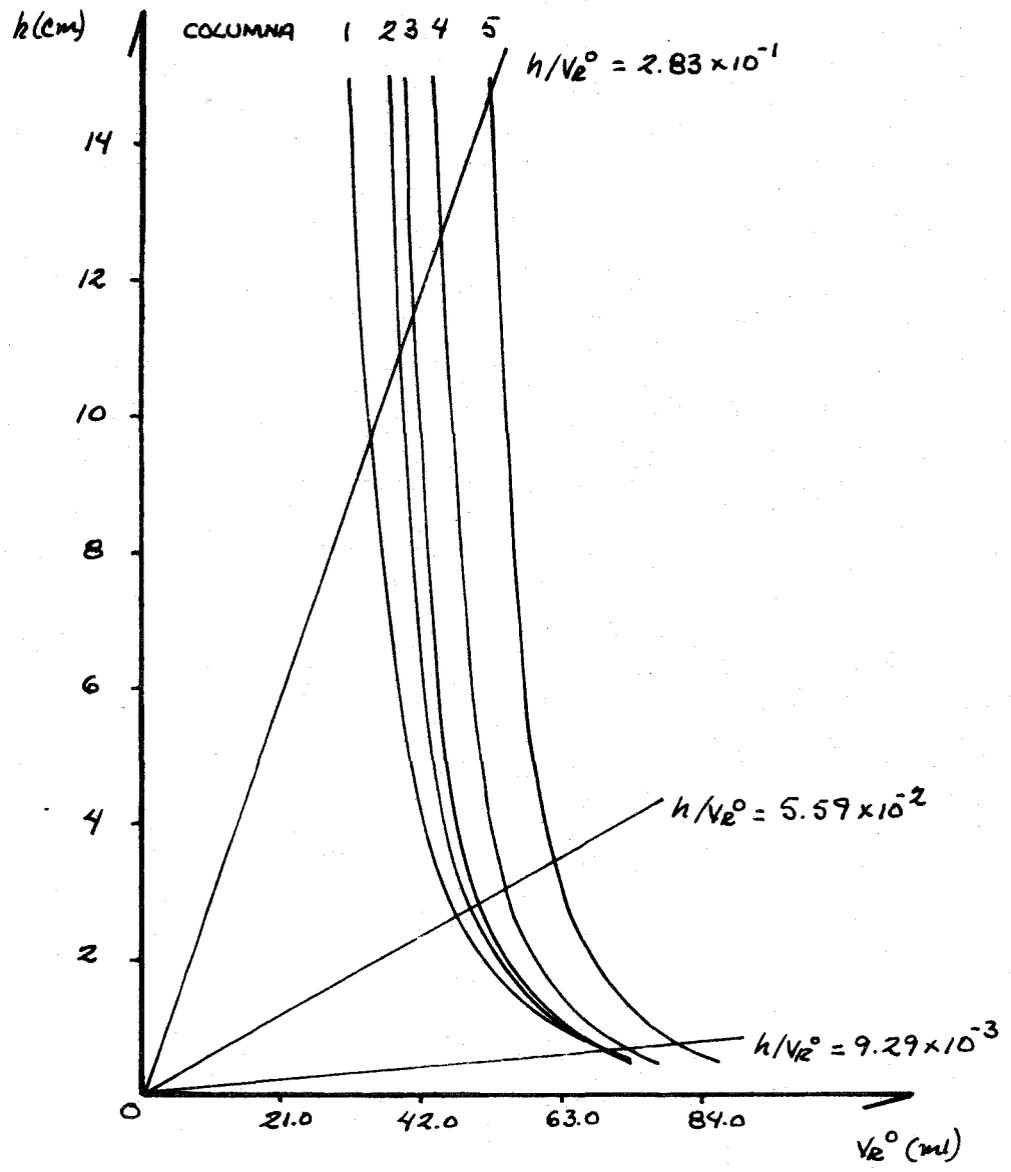


FIGURA B I : METANOL 52.6 °C

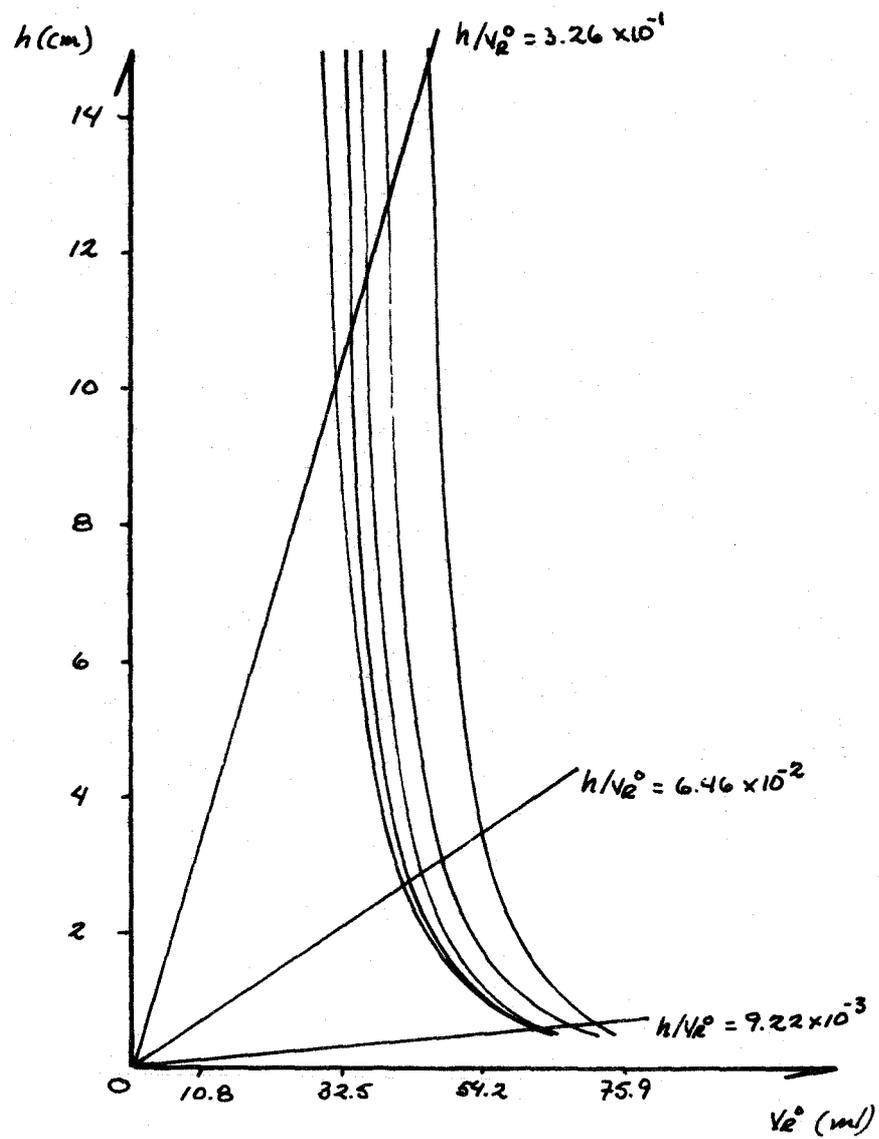


FIGURA B II : METANOL 63.3°C

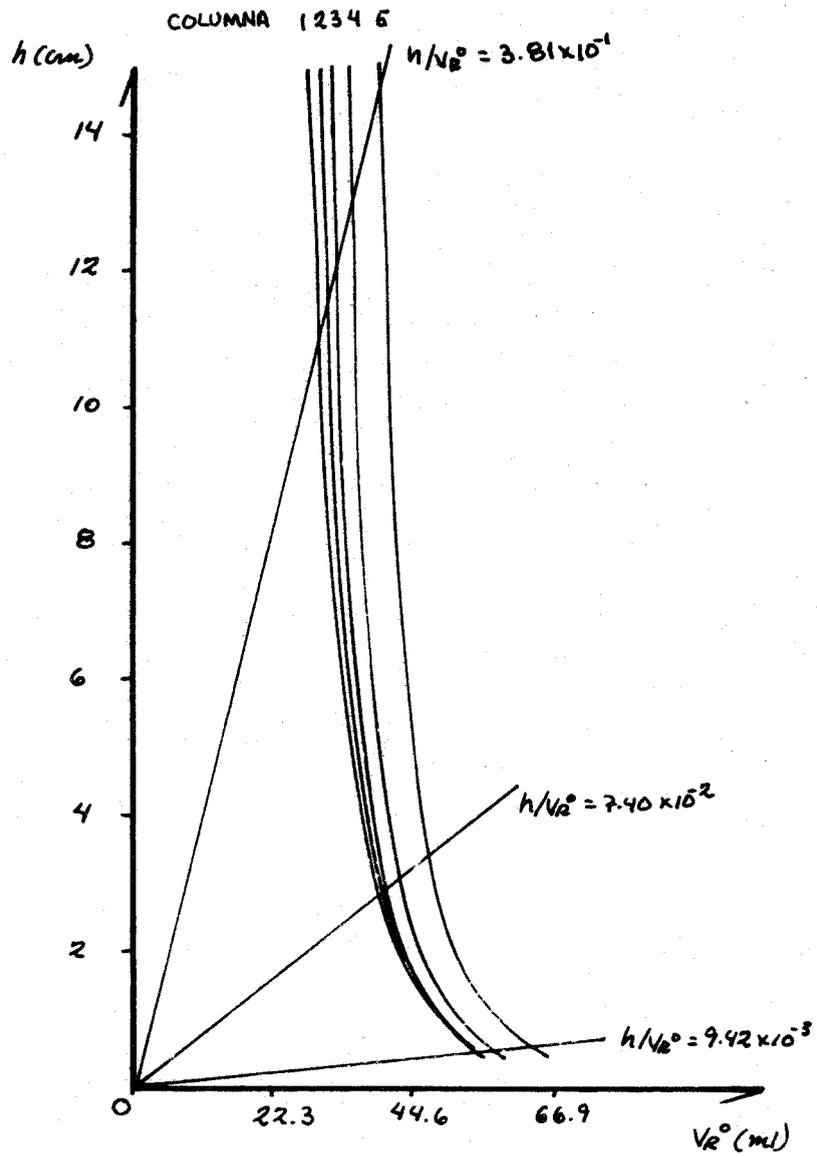


FIGURA B III : METANOL 72.7 °C

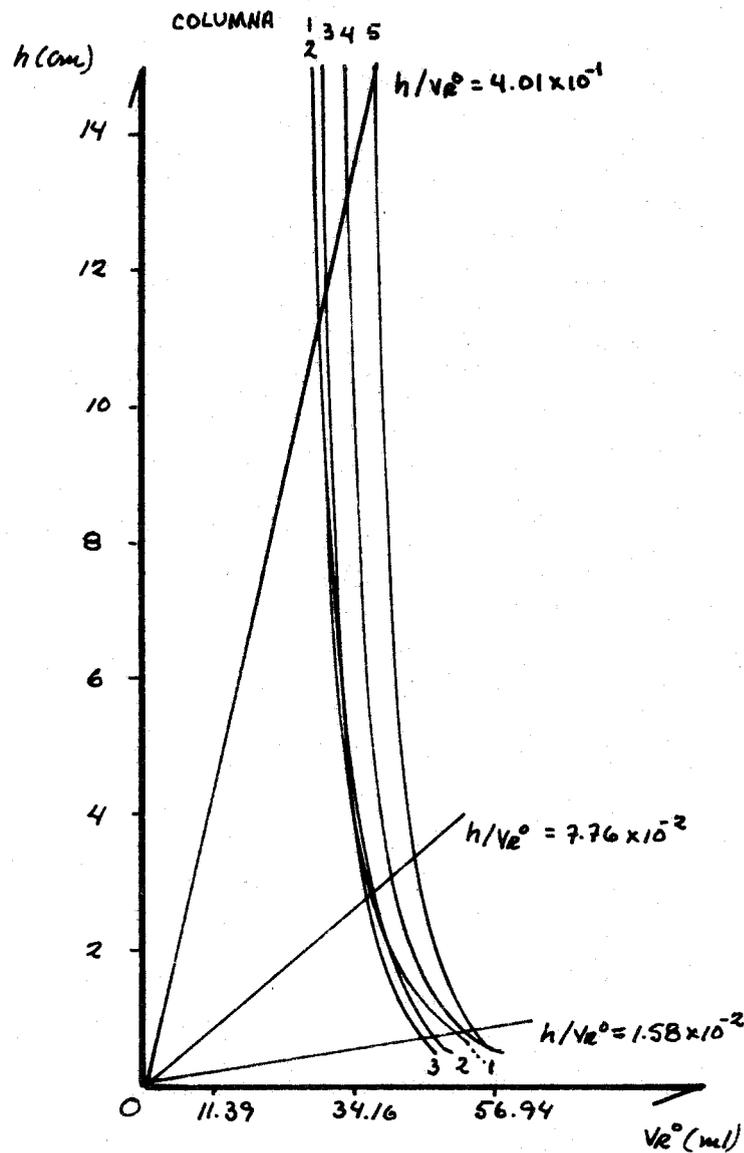


FIGURA B IV : METANOL 80.1°C

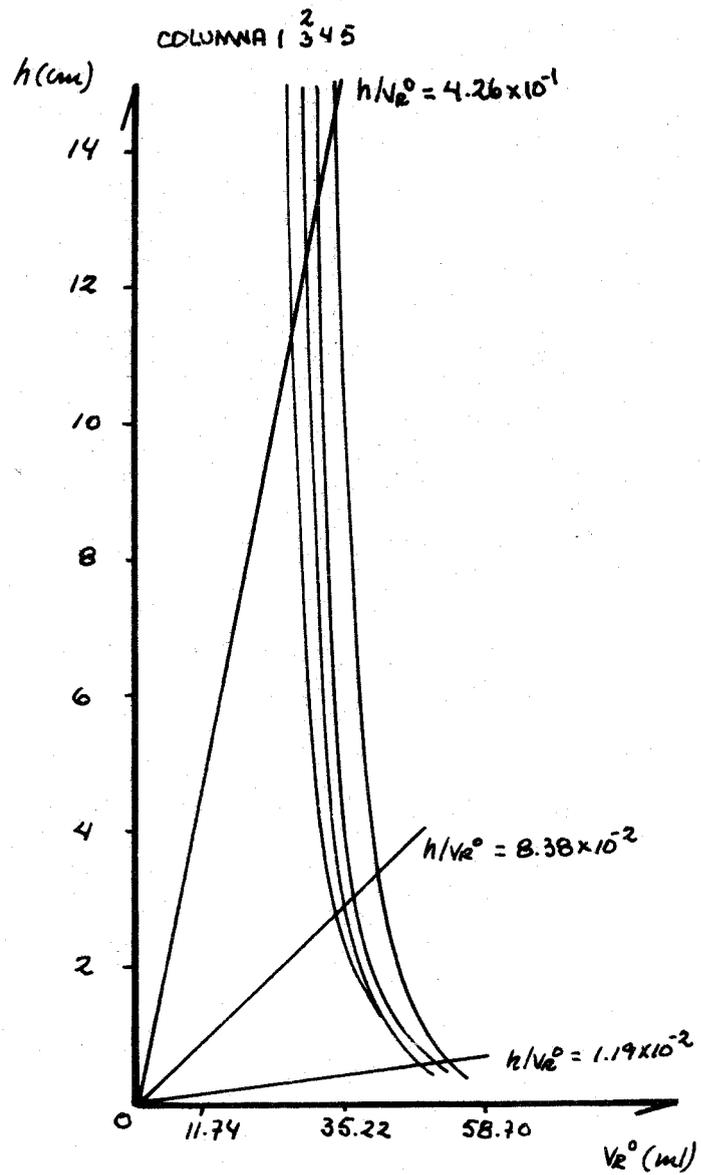


FIGURA B V: METANOL 91.0°C

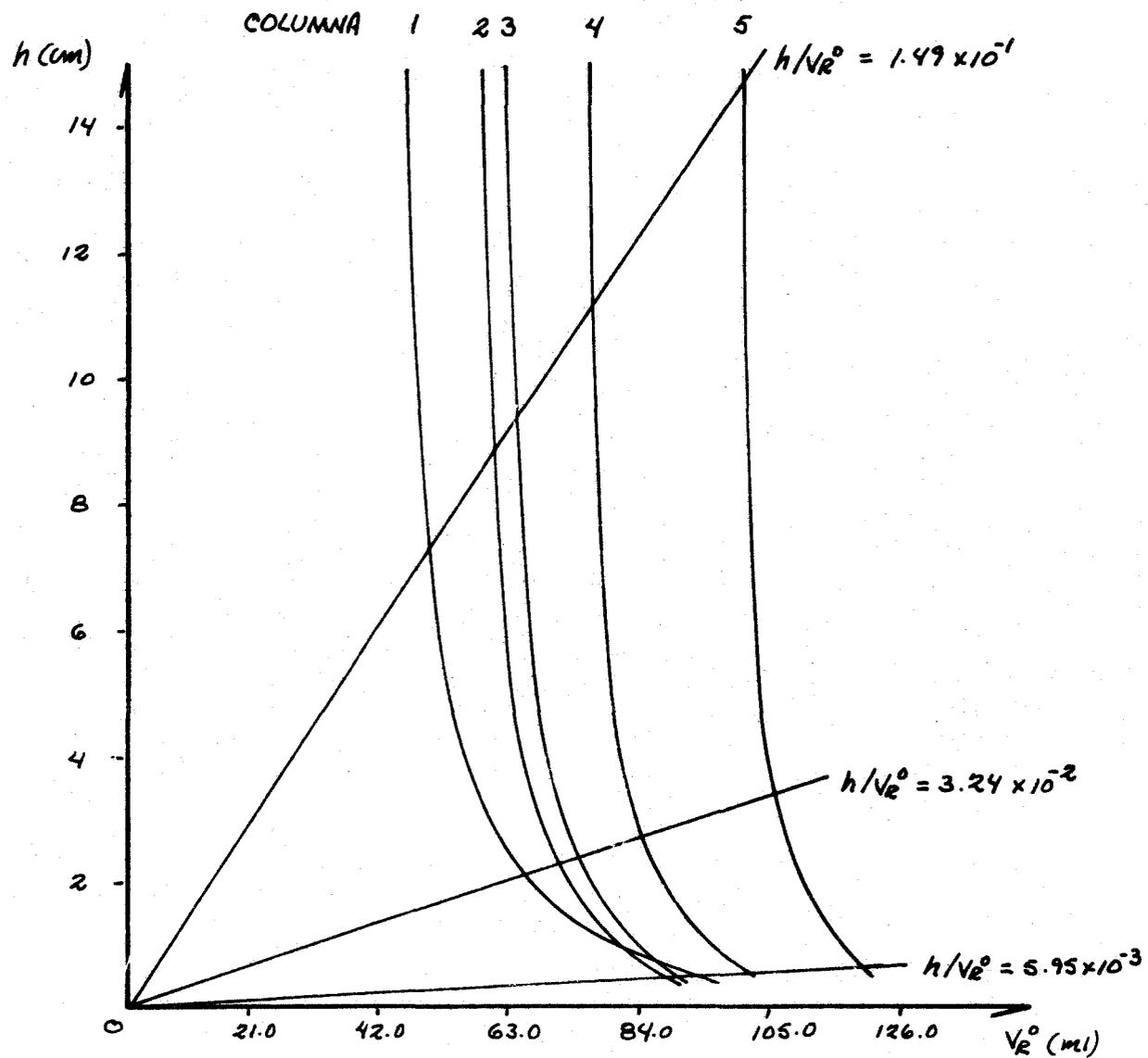


FIGURA B VI: ETANOL 52.6°C

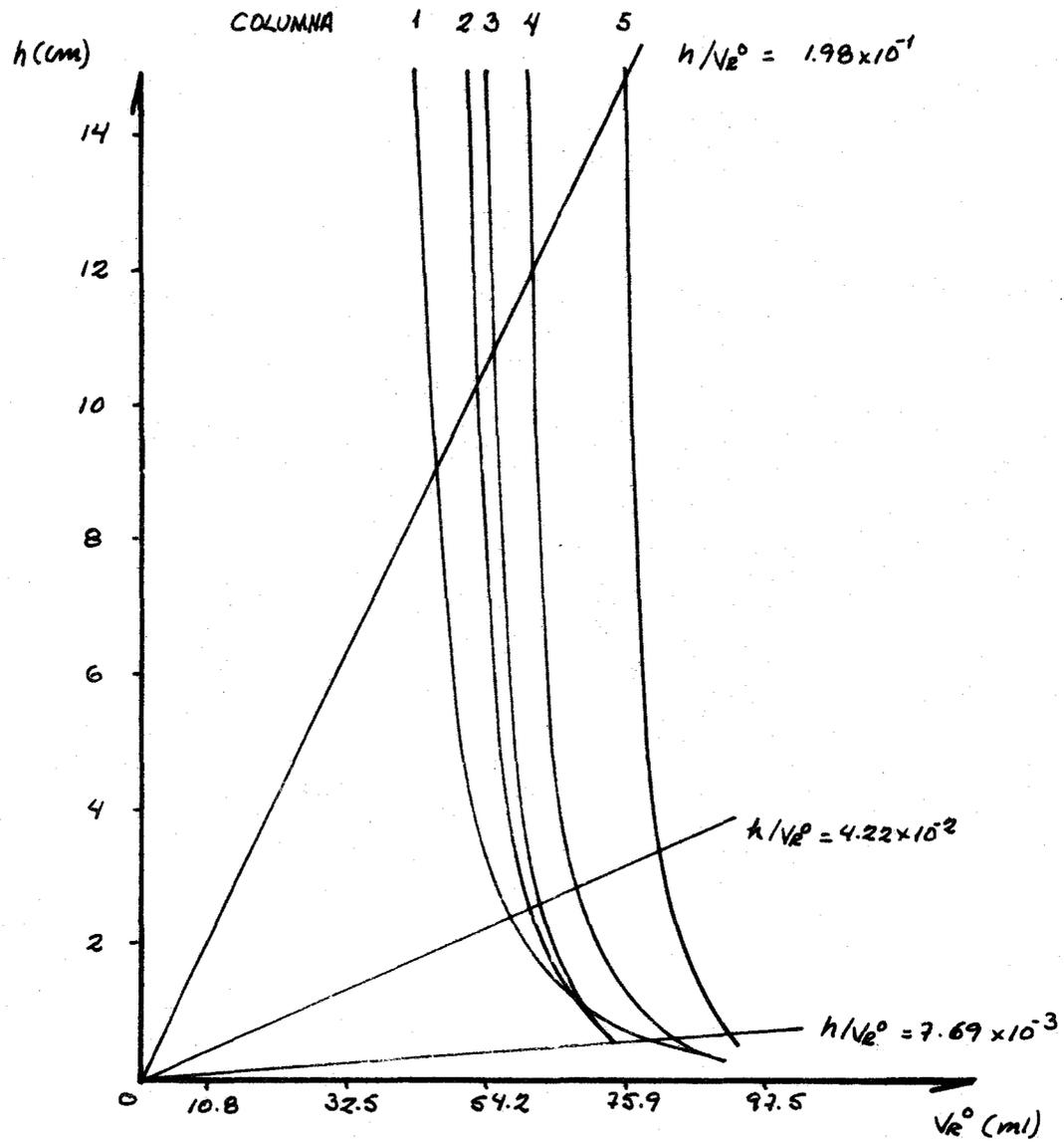


FIGURA B VII: ETANOL 63.3°C

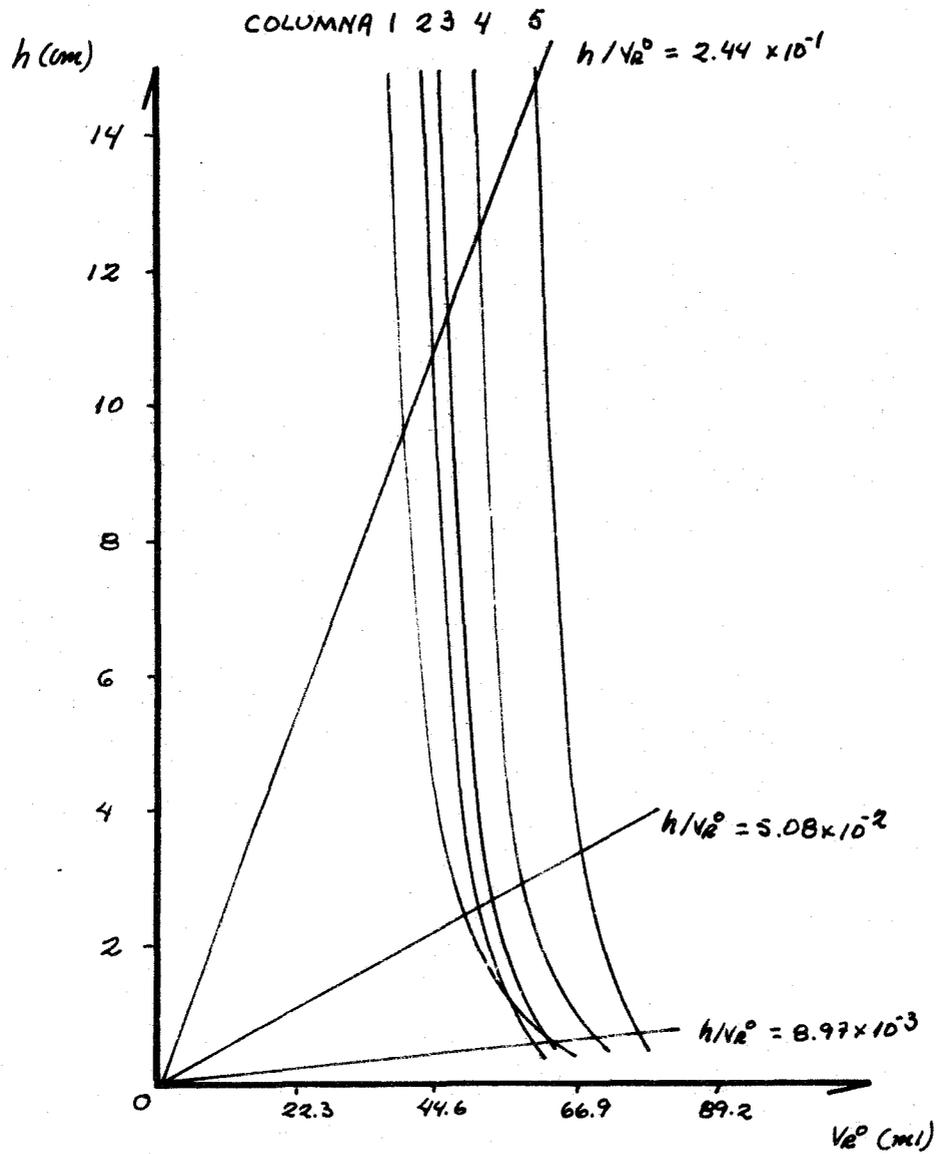


FIGURA B VIII : ETANOL 72.7 °C

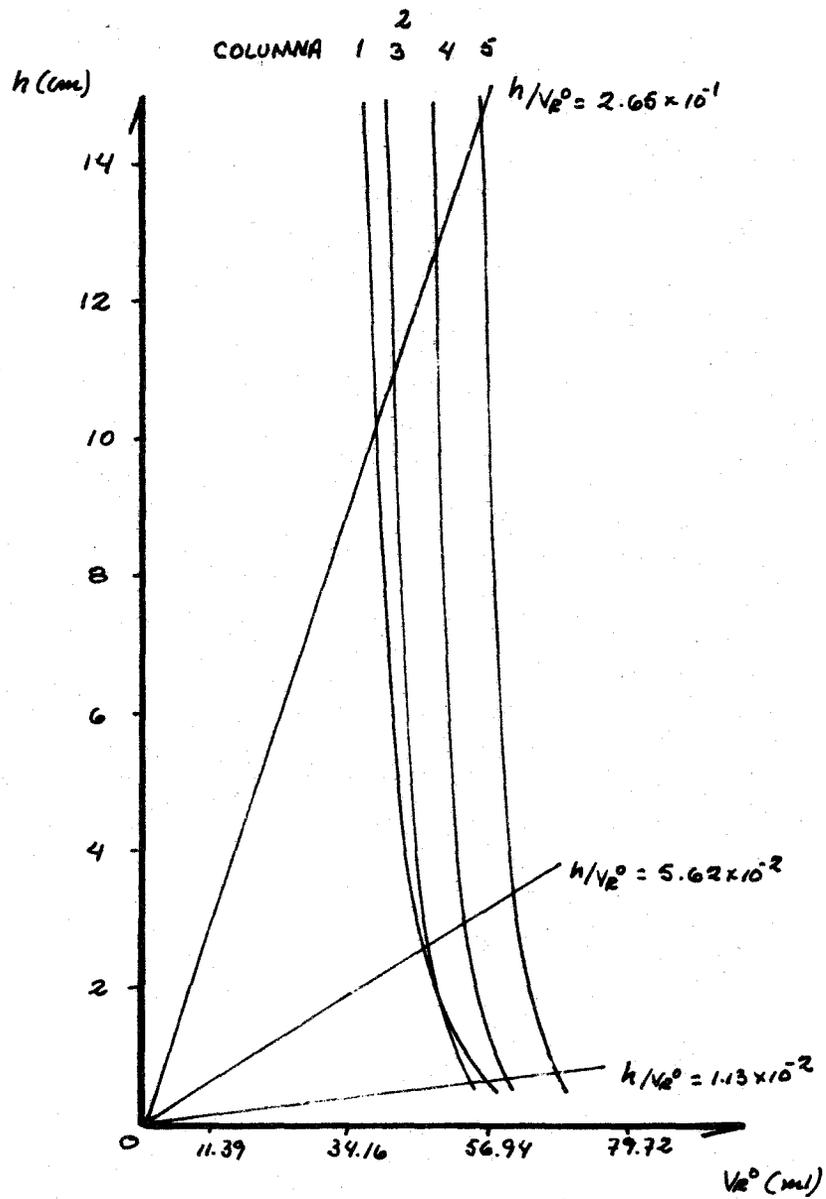


FIGURA B IX : ETANOL 80.10°C

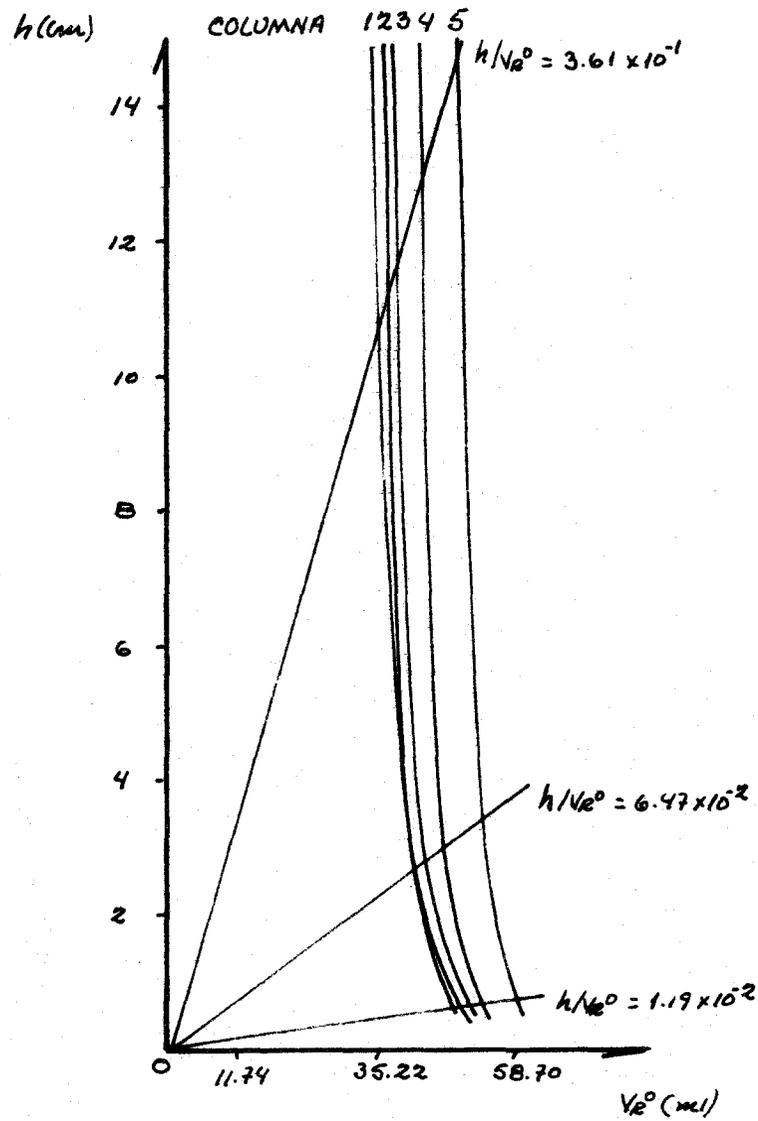


FIGURA B \bar{x} : ETANOL 91.0°C

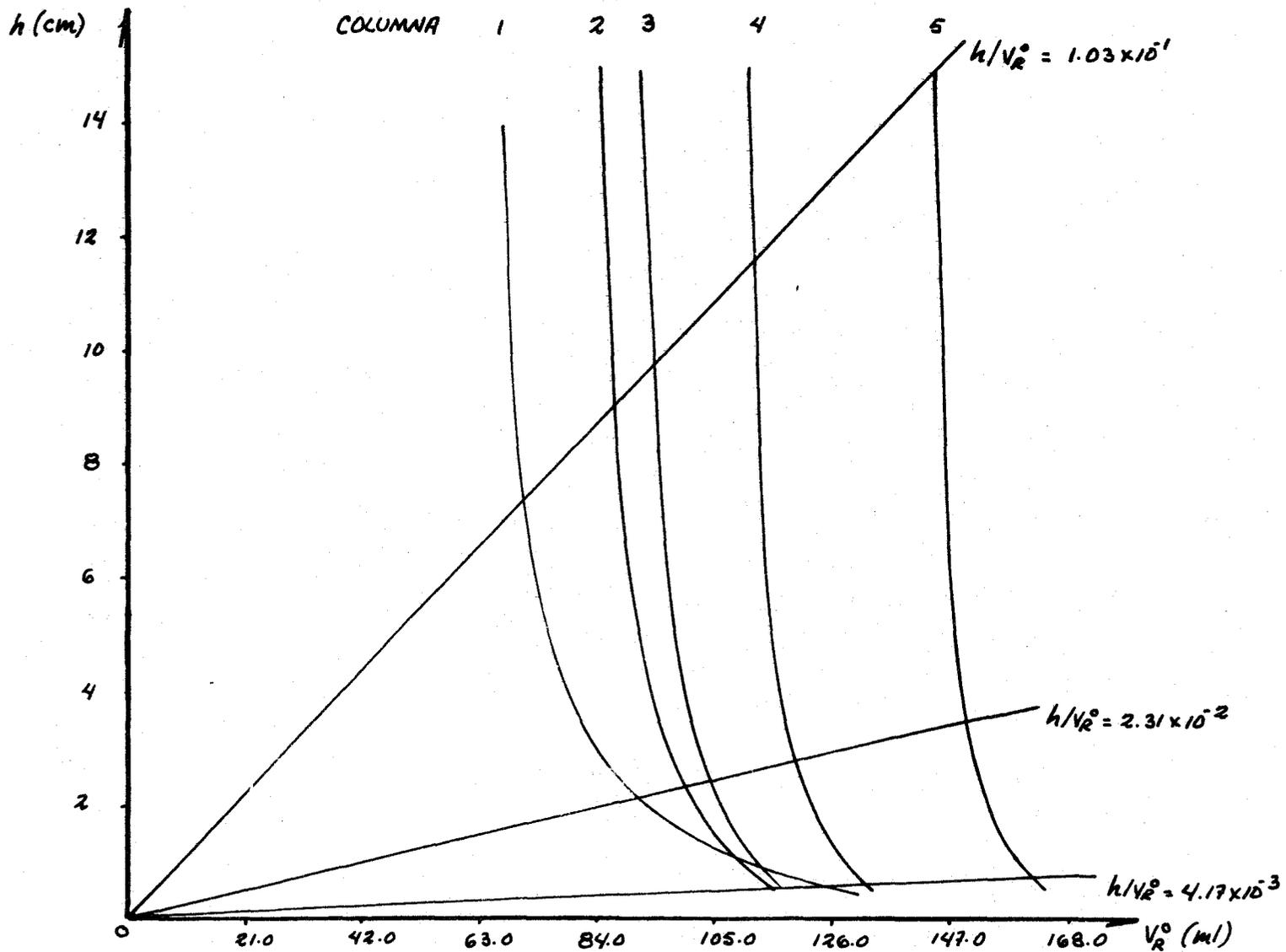


FIGURA B XI: 2 PROPANOL 52.6 °C.

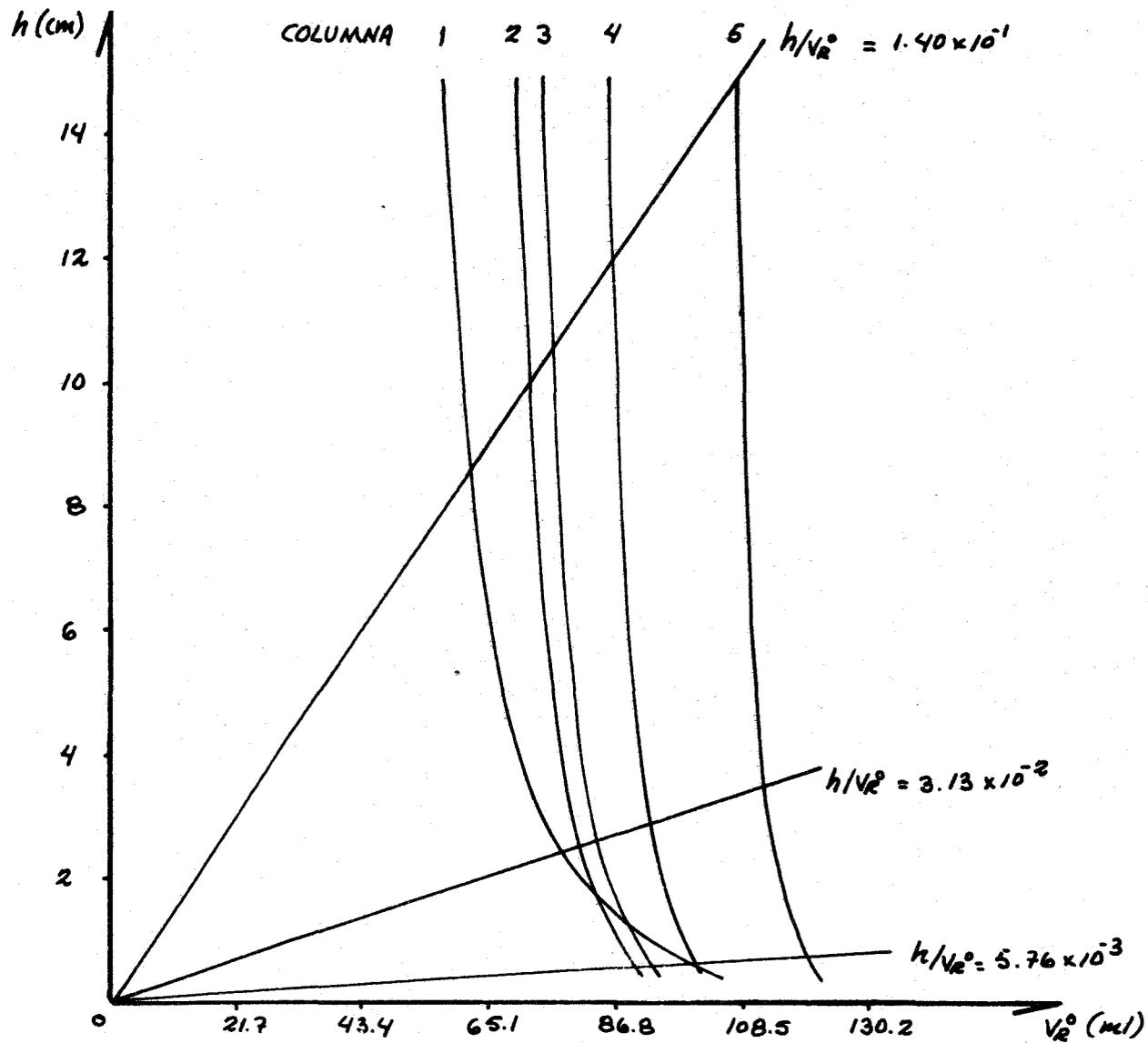


FIGURA B XII : 2 PRODANOL 63.3°C

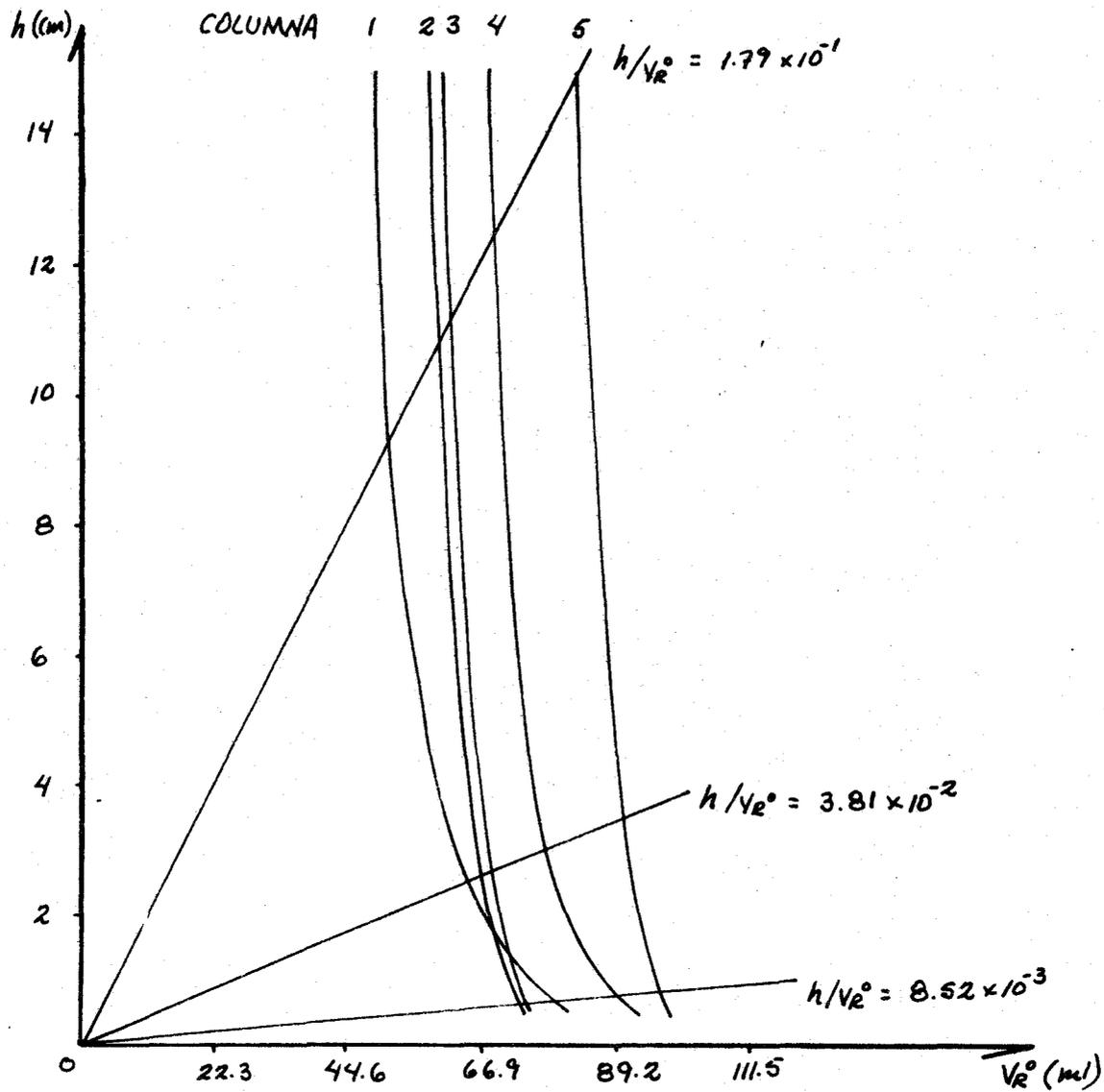


FIGURA B XIII : 2 PROPANOL 72.7°C

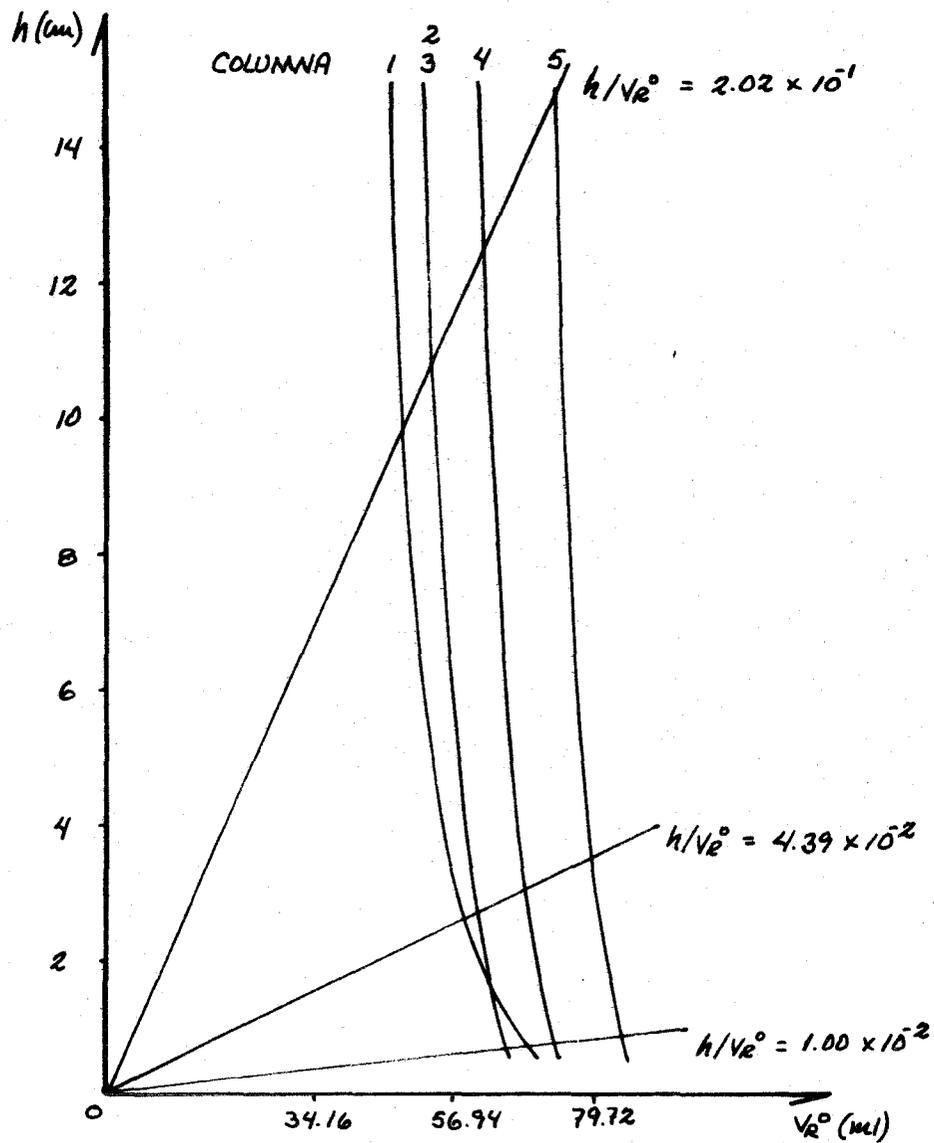


FIGURA B XIV: 2 PROPANOL 80.1°C

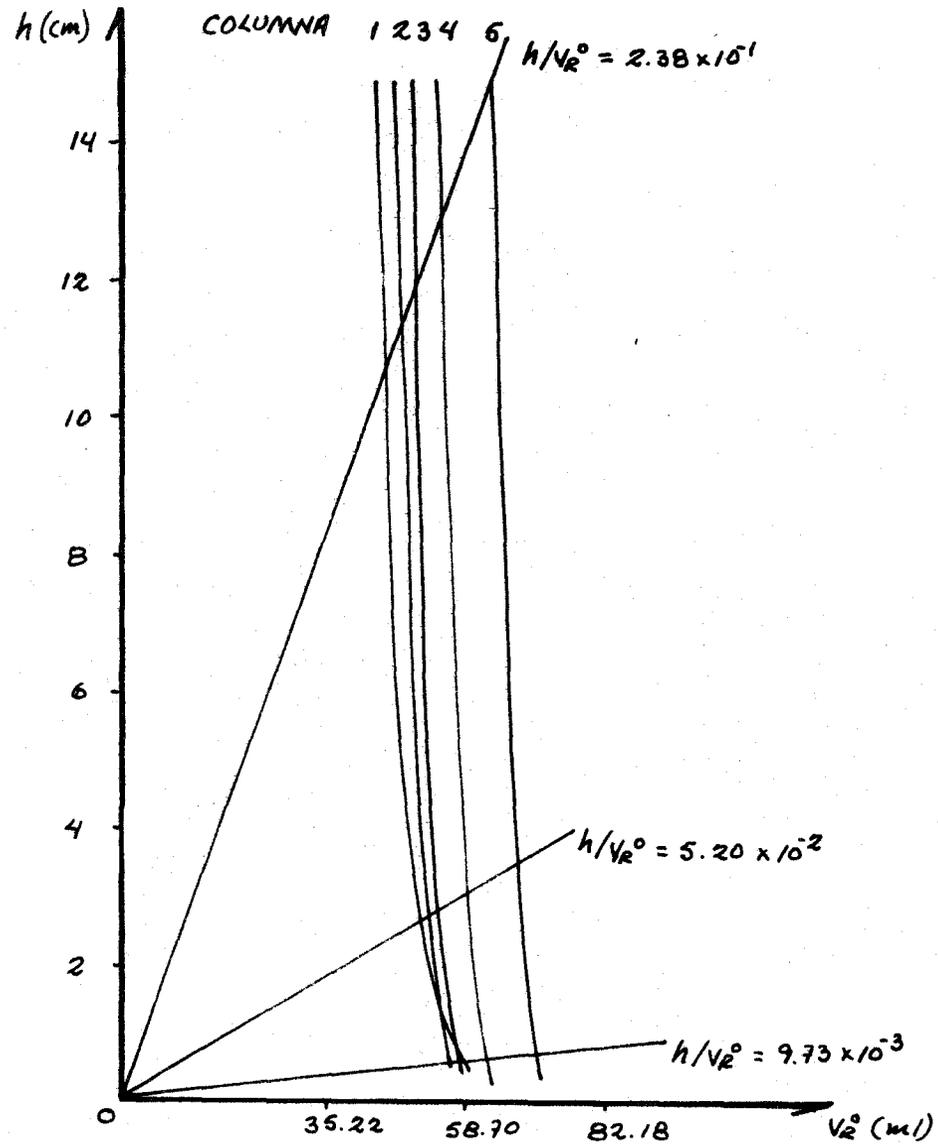


FIGURA B XV : 2 PROPANOL 91.0°C

APENDICE C

		COLUMNA								
		h/U_r	1	2	3	4	5	ORDENADA	PENDIENTE	r^2
52.6 °C	9.29×10^{-3}	48.8	46.0	47.3	51.5	59.3	7.86	18.59	0.995	
	5.59×10^{-2}	27.0	27.7	29.2	33.8	42.0				
	2.83×10^{-1}	13.8	17.4	18.4	23.1	32.3				
	∞	7.05	11.34	14.11	18.53	27.87				
63.3 °C	9.22×10^{-3}	42.8	40.0	41.8	45.8	50.7	5.38	15.56	0.996	
	6.46×10^{-2}	21.6	20.9	23.4	27.1	33.9				
	3.26×10^{-1}	10.8	12.4	14.7	18.0	25.5				
	∞	5.17	7.53	10.91	14.26	22.19				
72.7 °C	9.42×10^{-3}	34.9	32.6	34.2	35.6	42.1	2.93	10.61	0.991	
	7.40×10^{-2}	17.6	17.1	19.1	20.6	27.1				
	3.81×10^{-1}	8.1	9.4	10.5	12.8	18.7				
	∞	2.68	5.31	5.77	8.95	14.54				
80.1 °C	1.58×10^{-2}	29.0	24.4	23.2	30.0	33.6	2.48	9.55	0.882	
	7.76×10^{-2}	17.8	14.5	13.8	18.8	23.9				
	4.01×10^{-1}	7.6	7.2	7.2	10.8	16.5				
	∞	4.62	3.10	3.86	7.44	13.73				
91.0 °C	1.19×10^{-2}	28.0	26.1	27.5	28.2	32.6	2.27	6.71	0.987	
	8.38×10^{-2}	13.2	13.5	14.2	15.0	20.5				
	4.26×10^{-1}	5.9	7.2	7.5	8.8	13.2				
	∞	2.12	3.85	3.99	6.03	9.64				

TABLA CI : METANOL

		COLUMNA								
		h/V_2	1	2	3	4	5			
52.6 °C	5.95×10^3	73.5	63.9	68.8	77.7	100.2	ORDENADA	PENDIENTE	r^2	
	3.24×10^2	46.2	47.9	52.8	63.8	86.1				
	1.49×10^1	30.4	37.6	42.1	55.3	80.3				
	∞	22.00	33.12	37.52	51.95	78.29				23.0
63.3 °C	7.69×10^3	58.5	50.8	53.2	60.9	71.5	ORDENADA	PENDIENTE	r^2	
	4.22×10^2	37.7	38.2	41.2	47.4	61.0				
	1.98×10^1	25.0	29.2	32.8	39.2	55.6				
	∞	17.28	25.05	29.69	36.00	52.54				18.9
72.7 °C	8.97×10^3	43.2	37.5	42.0	47.9	55.5	ORDENADA	PENDIENTE	r^2	
	5.08×10^2	28.4	28.8	32.5	36.3	47.7				
	2.44×10^1	18.1	21.9	25.0	29.5	41.0				
	∞	14.26	18.50	20.83	26.90	37.59				14.6
80.1 °C	1.13×10^2	35.6	31.1	32.0	37.8	47.6	ORDENADA	PENDIENTE	r^2	
	5.62×10^2	25.4	23.9	24.3	31.3	41.0				
	2.65×10^1	17.4	18.5	18.6	25.6	35.3				
	∞	13.06	16.2		23.32	33.47				13.3
91.0 °C	1.19×10^2	28.8	24.9	28.3	30.5	37.9	ORDENADA	PENDIENTE	r^2	
	6.47×10^2	20.6	19.6	22.4	25.2	33.2				
	3.61×10^1	14.1	15.8	17.1	21.1	28.5				
	∞	11.71	13.37	14.49	18.97	26.53				11.1

TABLA CII : ETANOL

		COLUMNA								
		h/U_r	1	2	3	4	5			
52.6 °C	4.17×10^{-3}	106.6	90.1	95.6	111.8	142.3	ORDENADA	PENDIENTE	r^2	
	2.31×10^{-2}	72.4	75.3	83.0	98.6	131.2				
	1.03×10^{-1}	52.0	63.9	72.5	91.3	124.9				
	∞	42.98	57.12	66.75	87.24	122.30				44.5
63.3 °C	5.76×10^{-3}	79.8	64.6	70.6	78.9	98.5	ORDENADA	PENDIENTE	r^2	
	3.13×10^{-2}	57.0	56.4	61.9	70.7	91.5				
	1.40×10^{-1}	41.2	47.8	53.8	64.2	86.6				
	∞	31.08	41.06	48.37	59.87	84.80				32.4
72.7 °C	8.52×10^{-3}	58.3	49.4	53.7	67.4	76.7	ORDENADA	PENDIENTE	r^2	
	3.81×10^{-2}	44.3	43.6	48.1	56.3	71.7				
	1.79×10^{-1}	30.4	35.7	39.7	48.3	62.2				
	∞	25.22	32.04	35.26	42.50	57.82				26.2
80.1 °C	1.00×10^{-2}	47.8	41.6	43.1	51.3	64.3	ORDENADA	PENDIENTE	r^2	
	4.39×10^{-2}	38.1	36.8	38.0	46.7	59.2				
	2.02×10^{-1}	27.9	30.3	31.1	39.3	53.5				
	∞	22.49	26.14		35.53	49.93				22.1
91.0 °C	9.73×10^{-3}	37.0	33.0	36.5	39.9	50.2	ORDENADA	PENDIENTE	r^2	
	5.20×10^{-2}	29.4	29.6	33.0	36.9	46.7				
	2.38×10^{-1}	22.9	24.6	28.3	31.7	42.0				
	∞	19.26	20.95	24.71	27.67	37.76				18.8

TABLA C III : 2 PROPANOL

APENDICE D

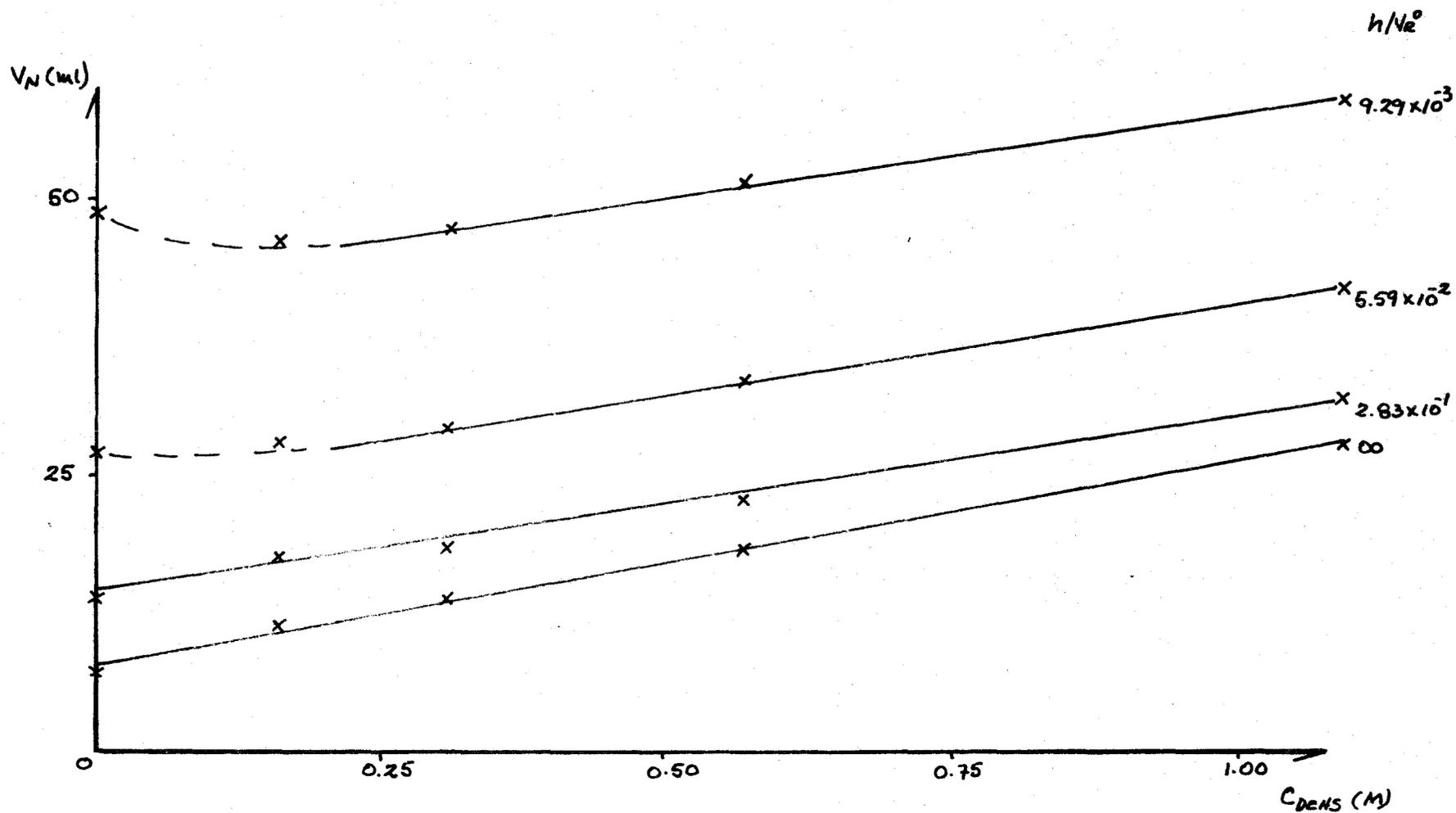


FIGURA D I : METANOL 52.6°C

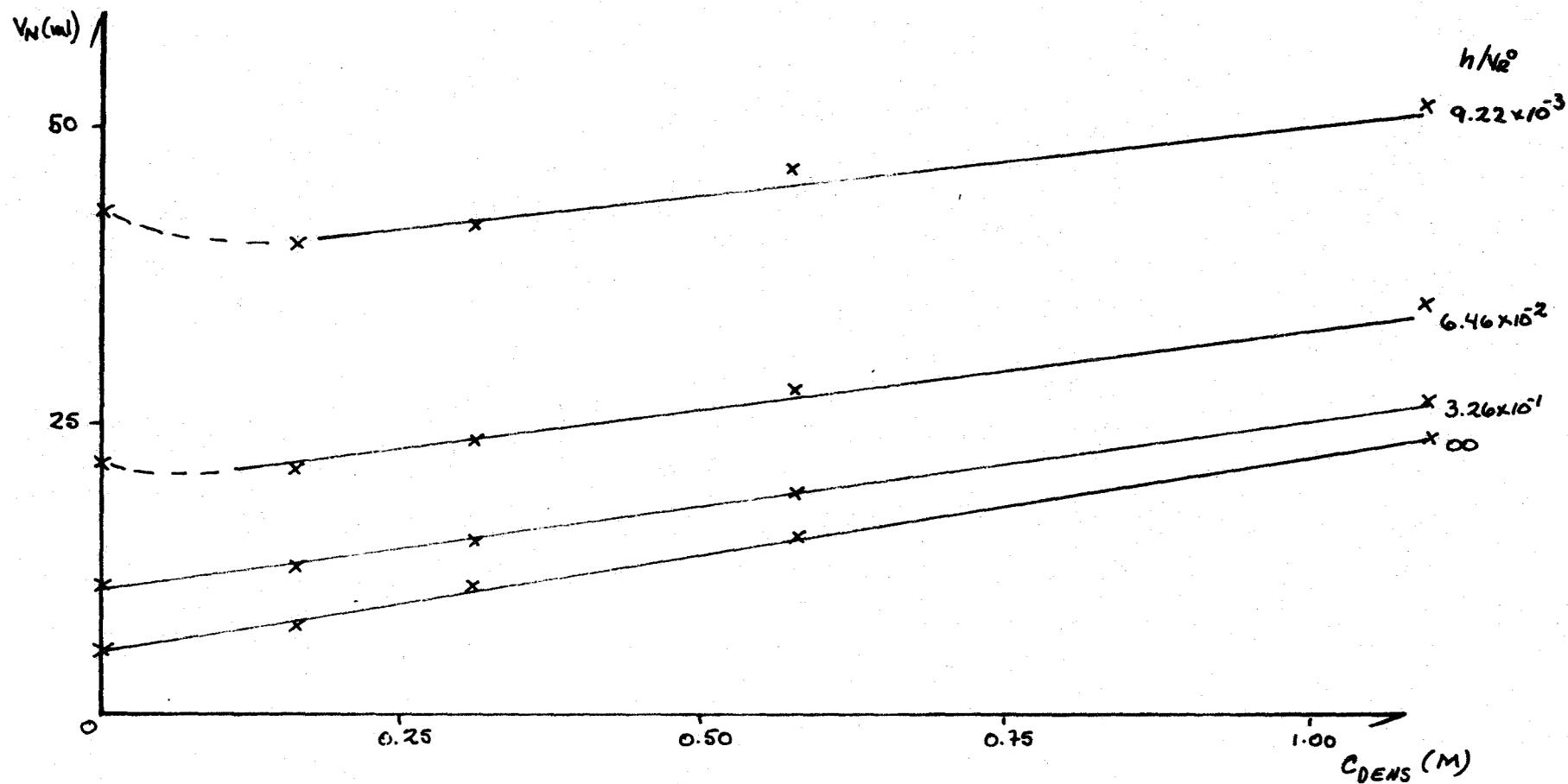


FIGURA D II: METANOL 63.3°C

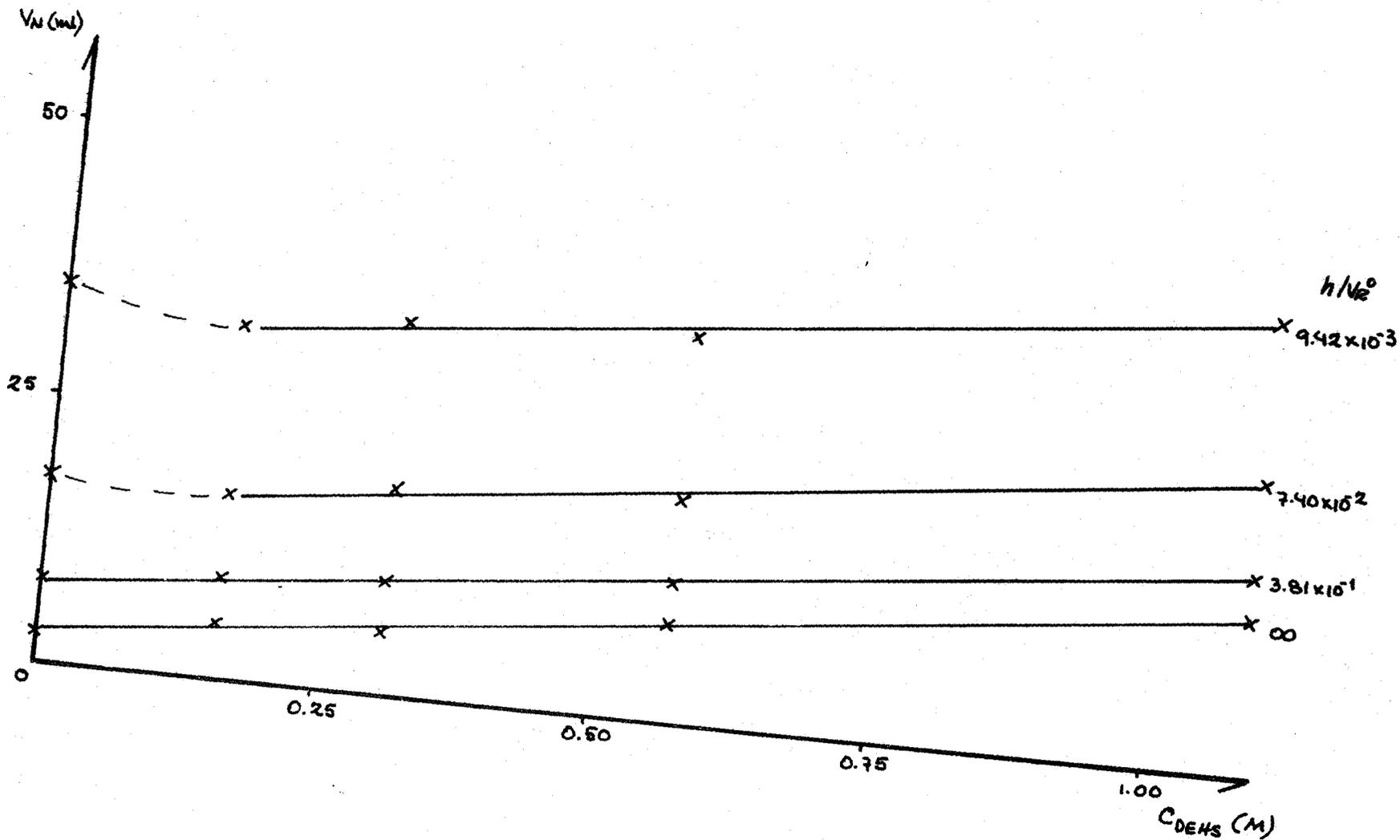


FIGURA D III: METANOL 72.7°C

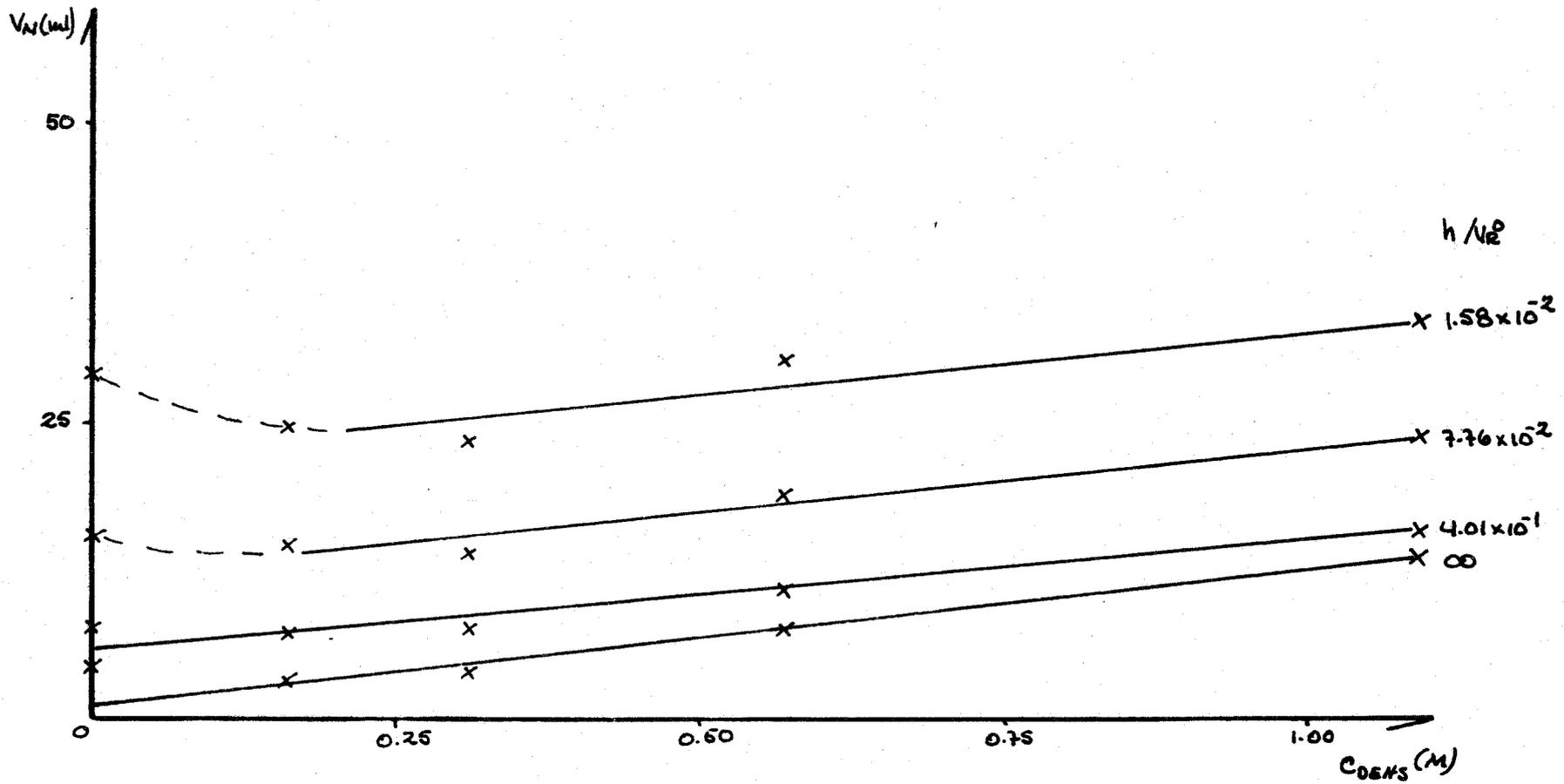


FIGURA D IV : METAXOL 80.1°C

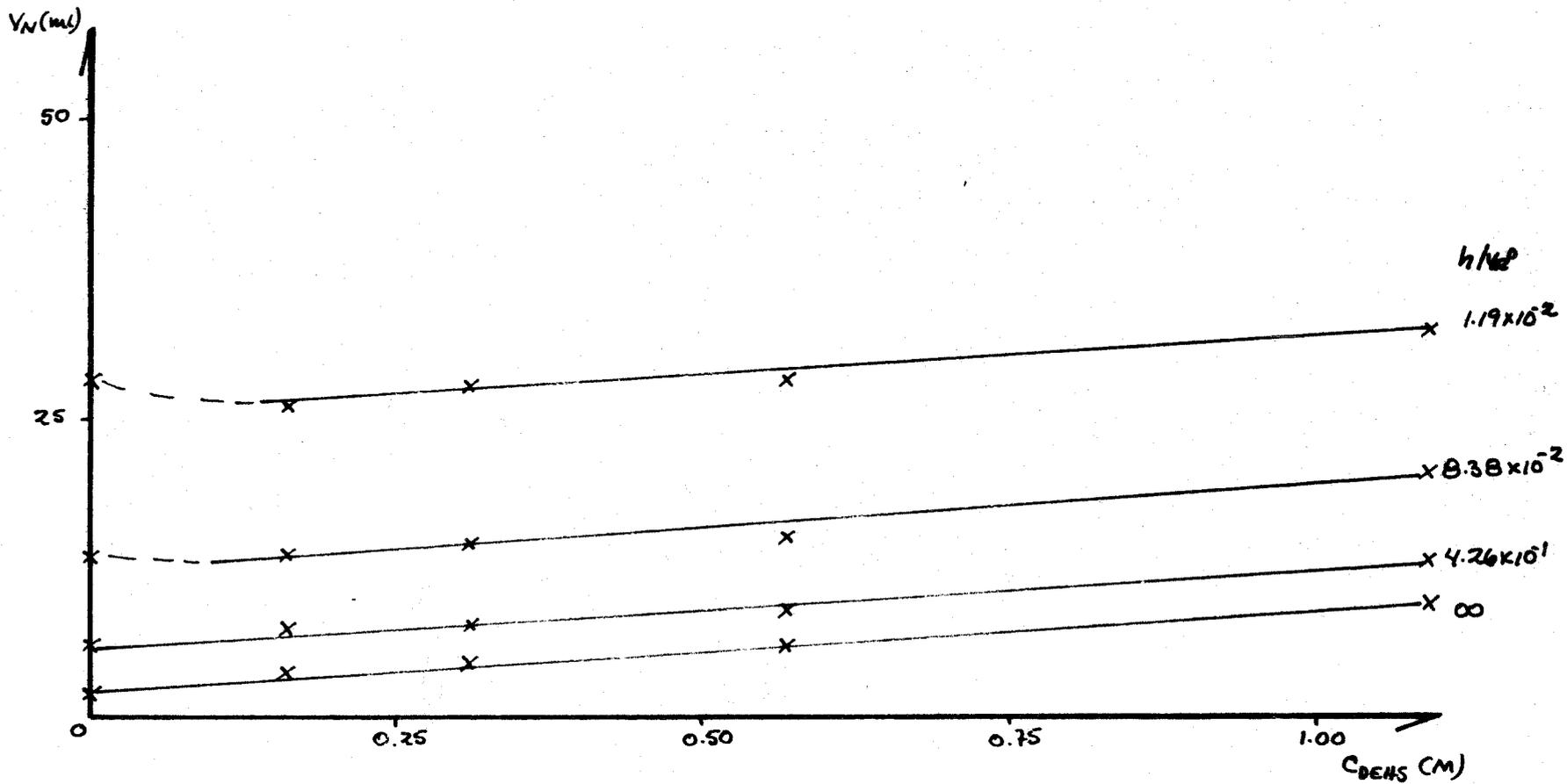


FIGURA D V: METANOL 91.0°C

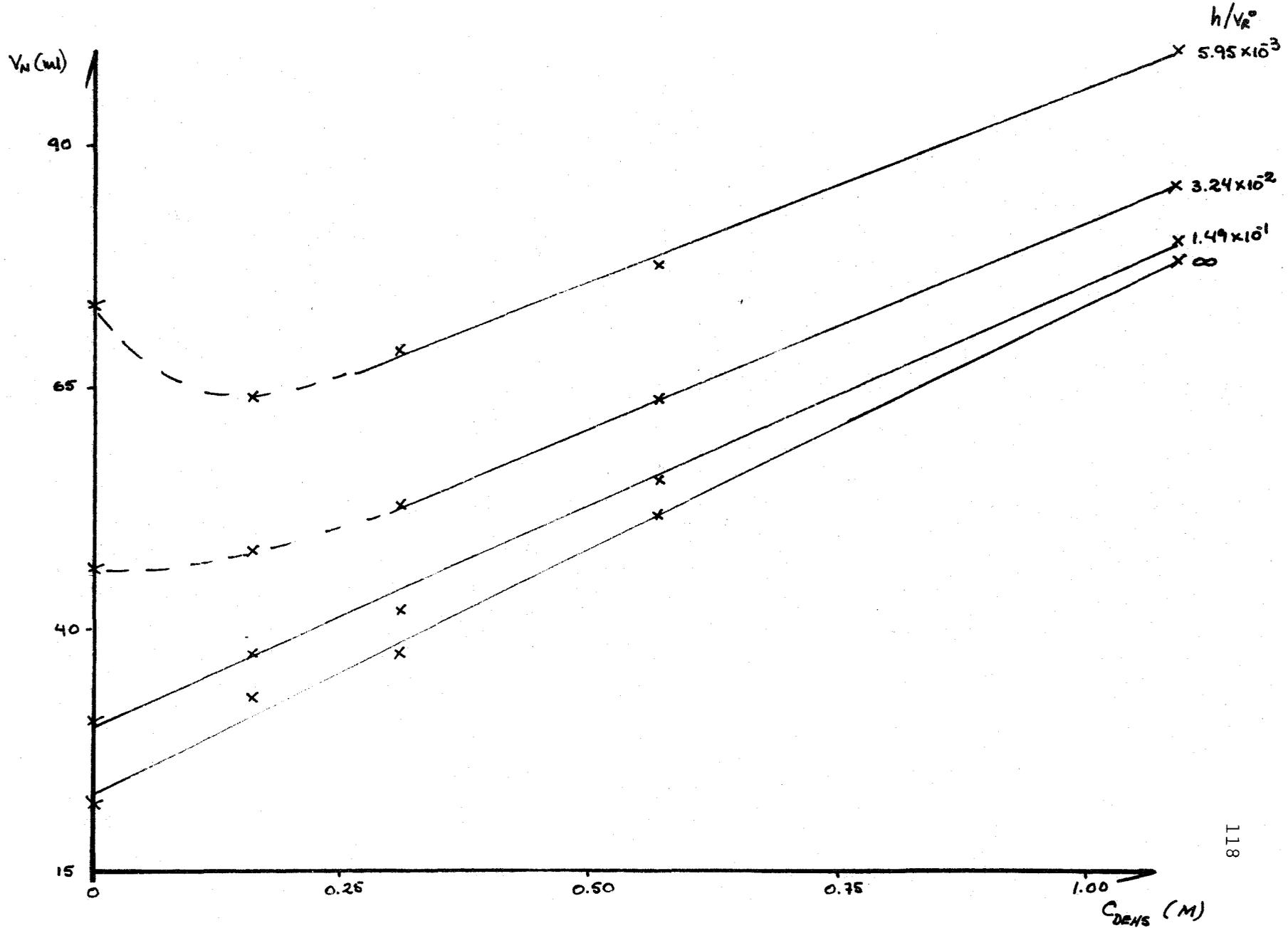


FIGURA D VI: ETANOL 52.6°C

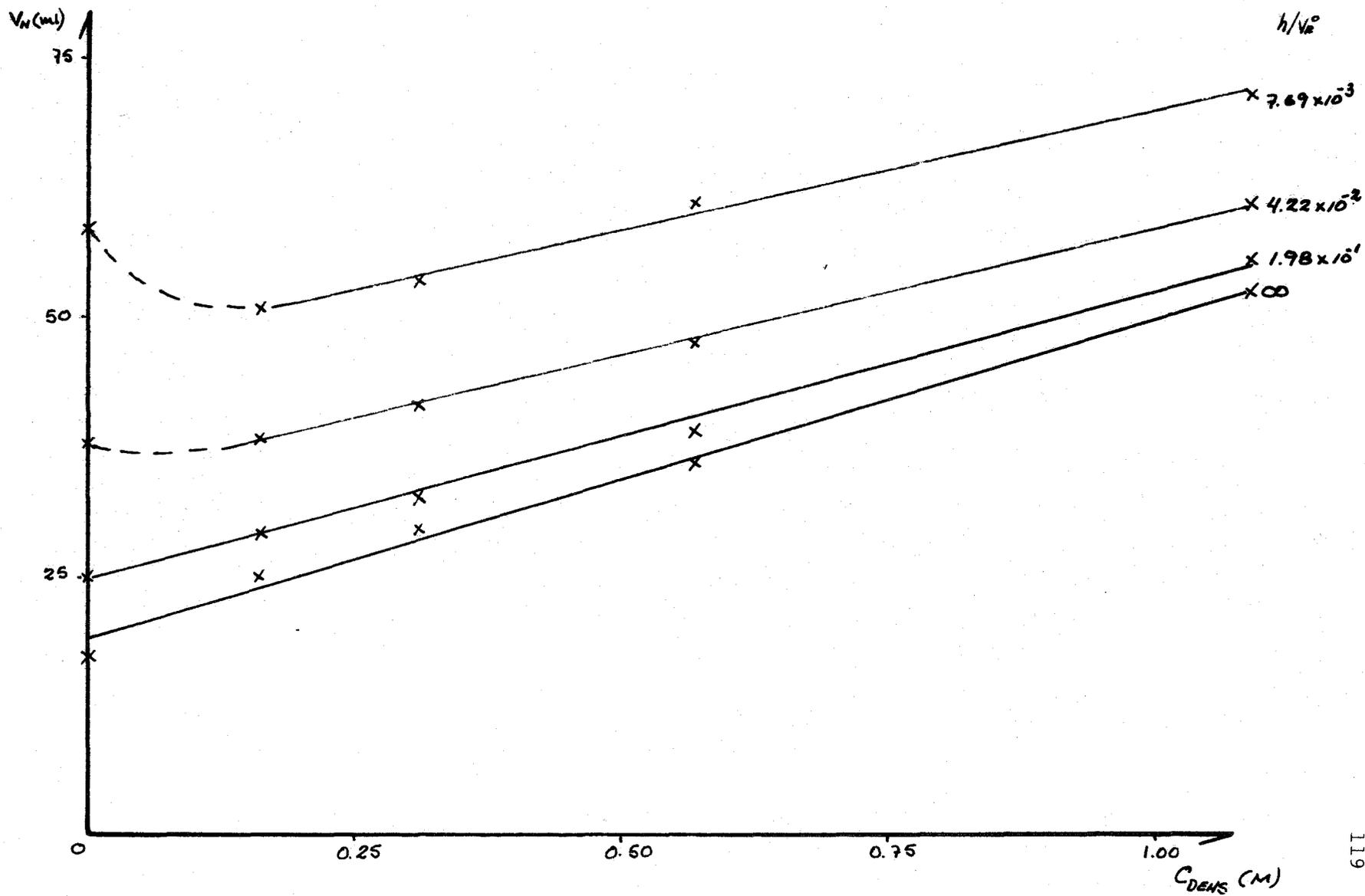


FIGURA D VII: ETANOL 63.3 °C

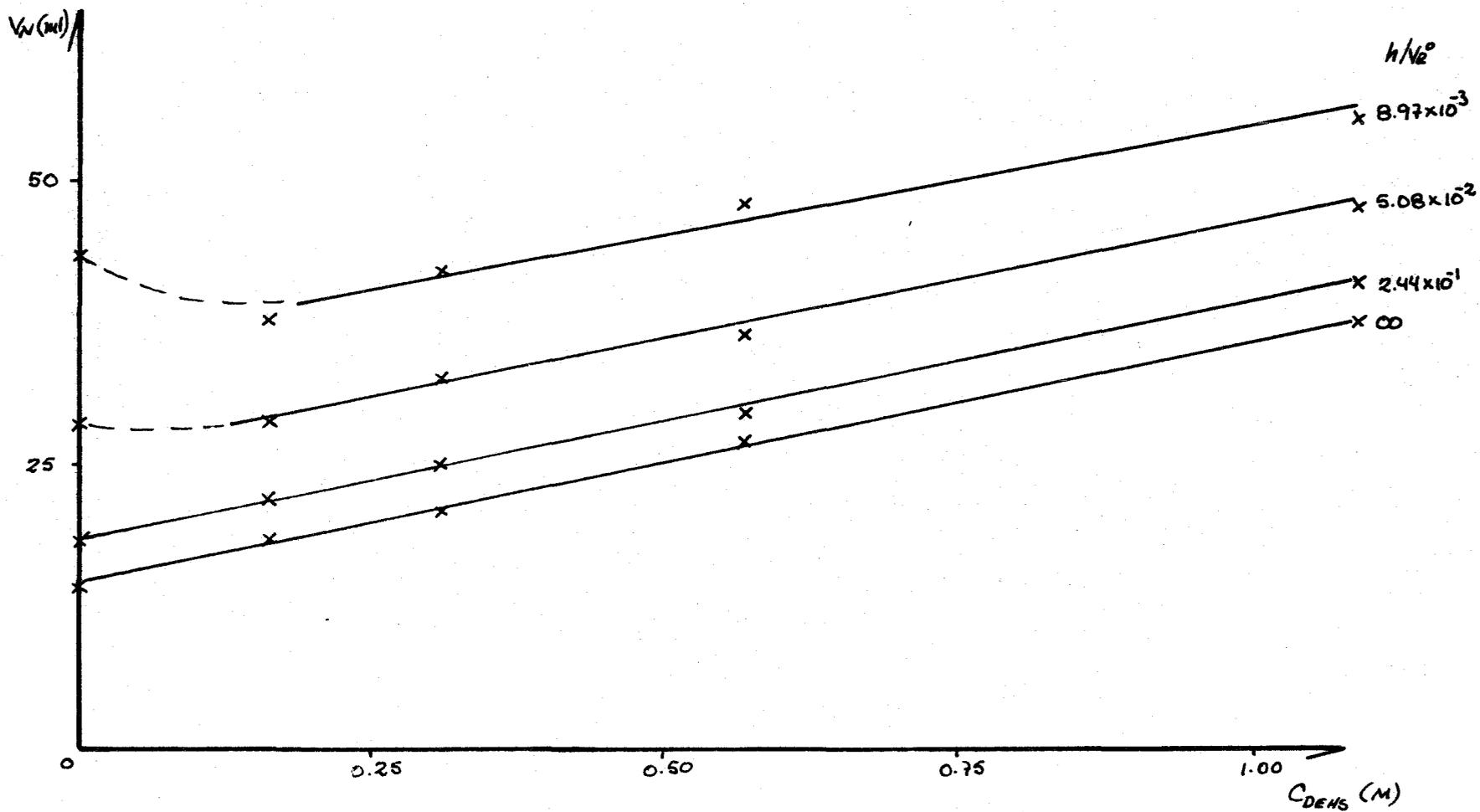


FIGURA D VIII : ETANOL 72.7°C

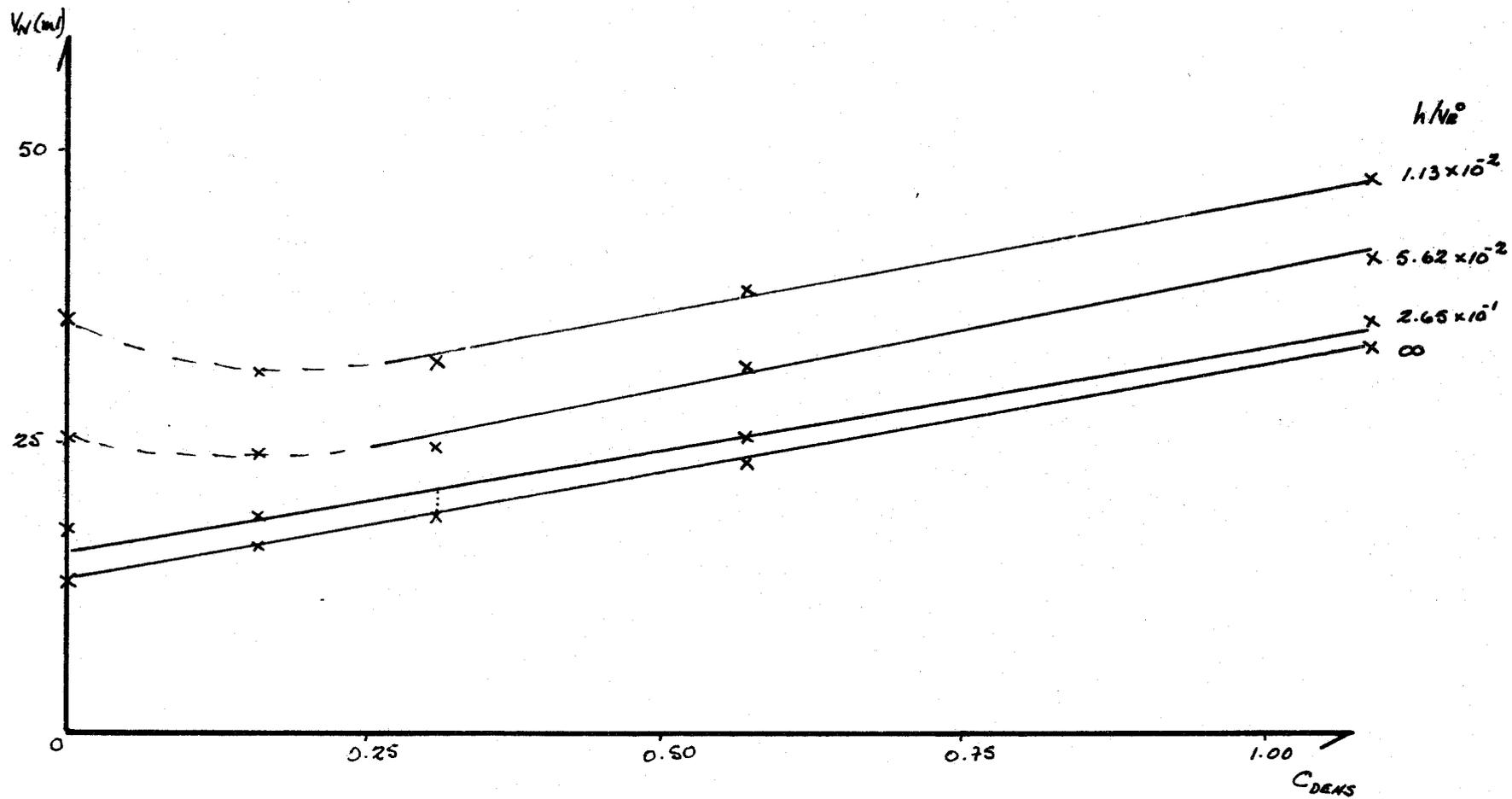


FIGURA D IX: ETANOL 80.1°C

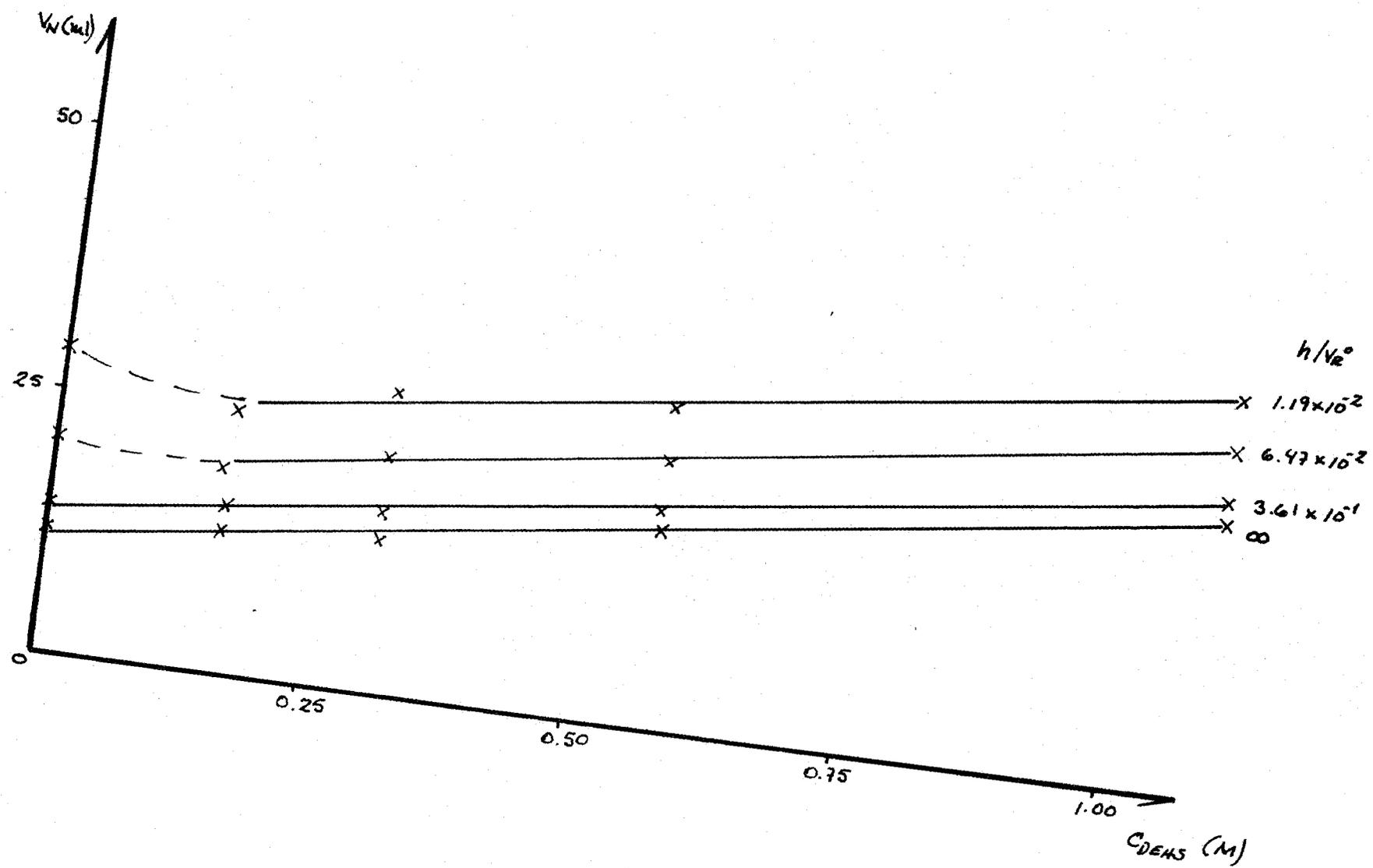


FIGURA D X : ETANOL 94.0°C

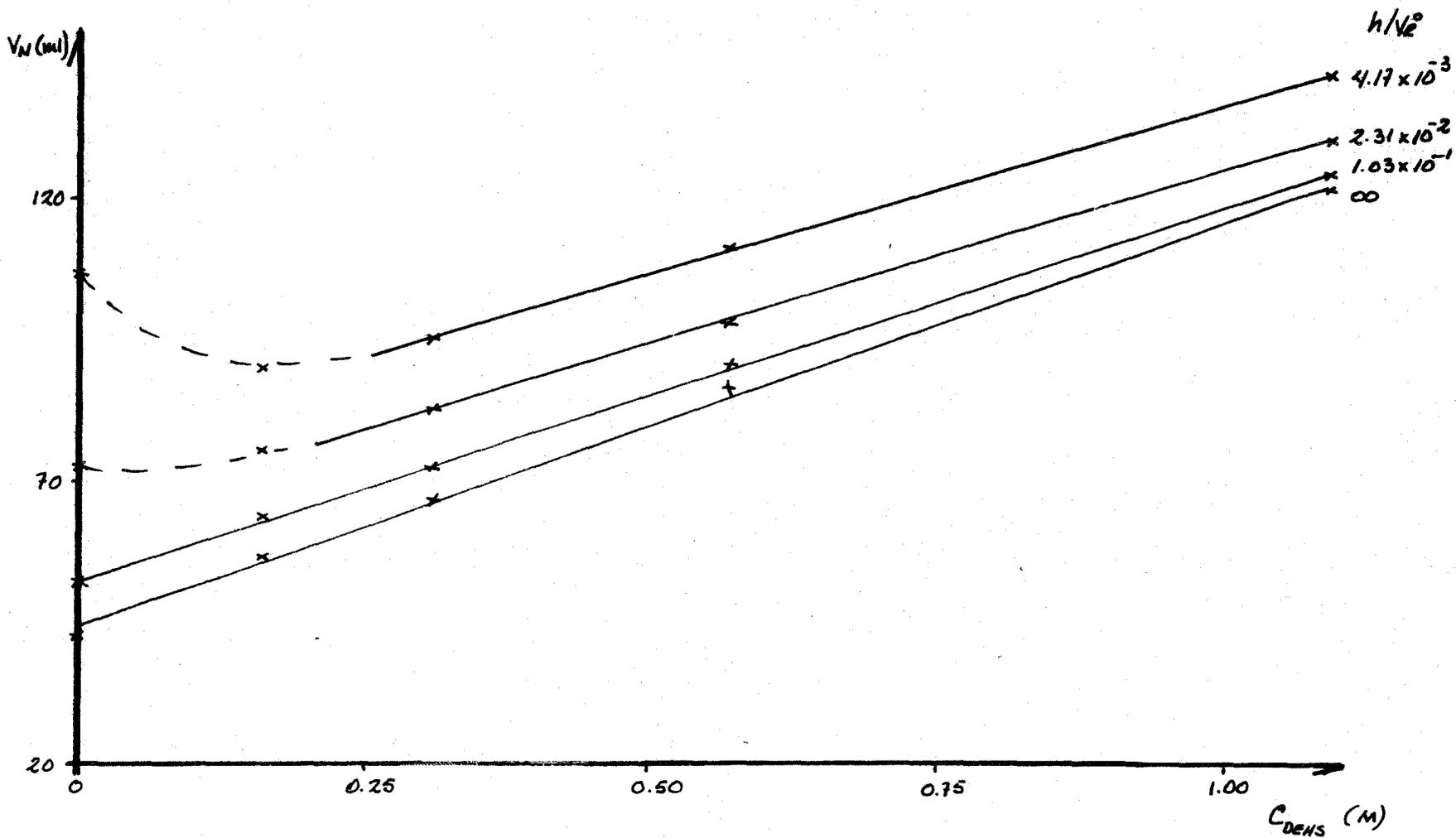


FIGURA D XI : 2 PROPANOL 52.6°C

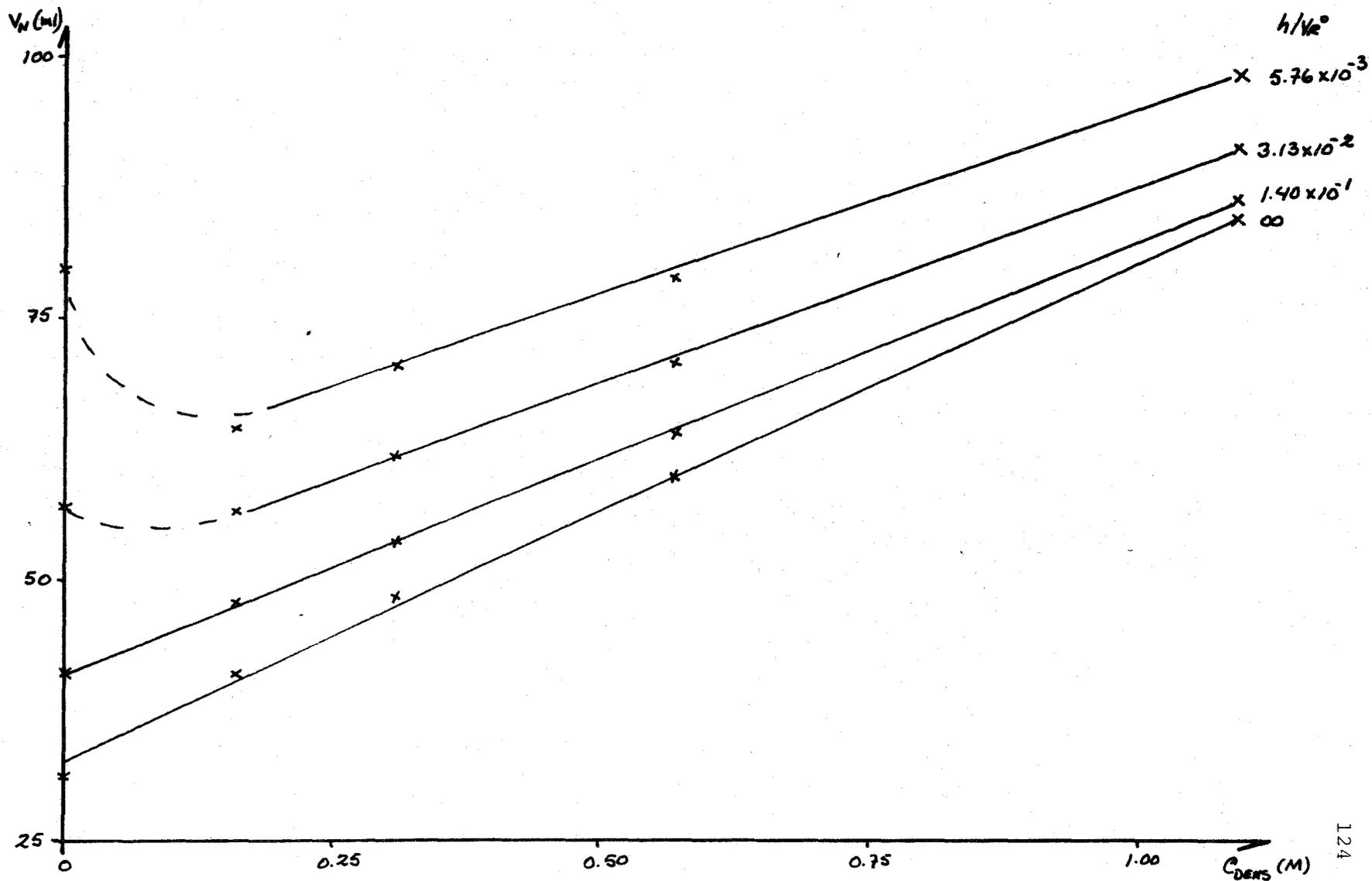


FIGURA D XII : 2 PROPANOL 63.3 °C

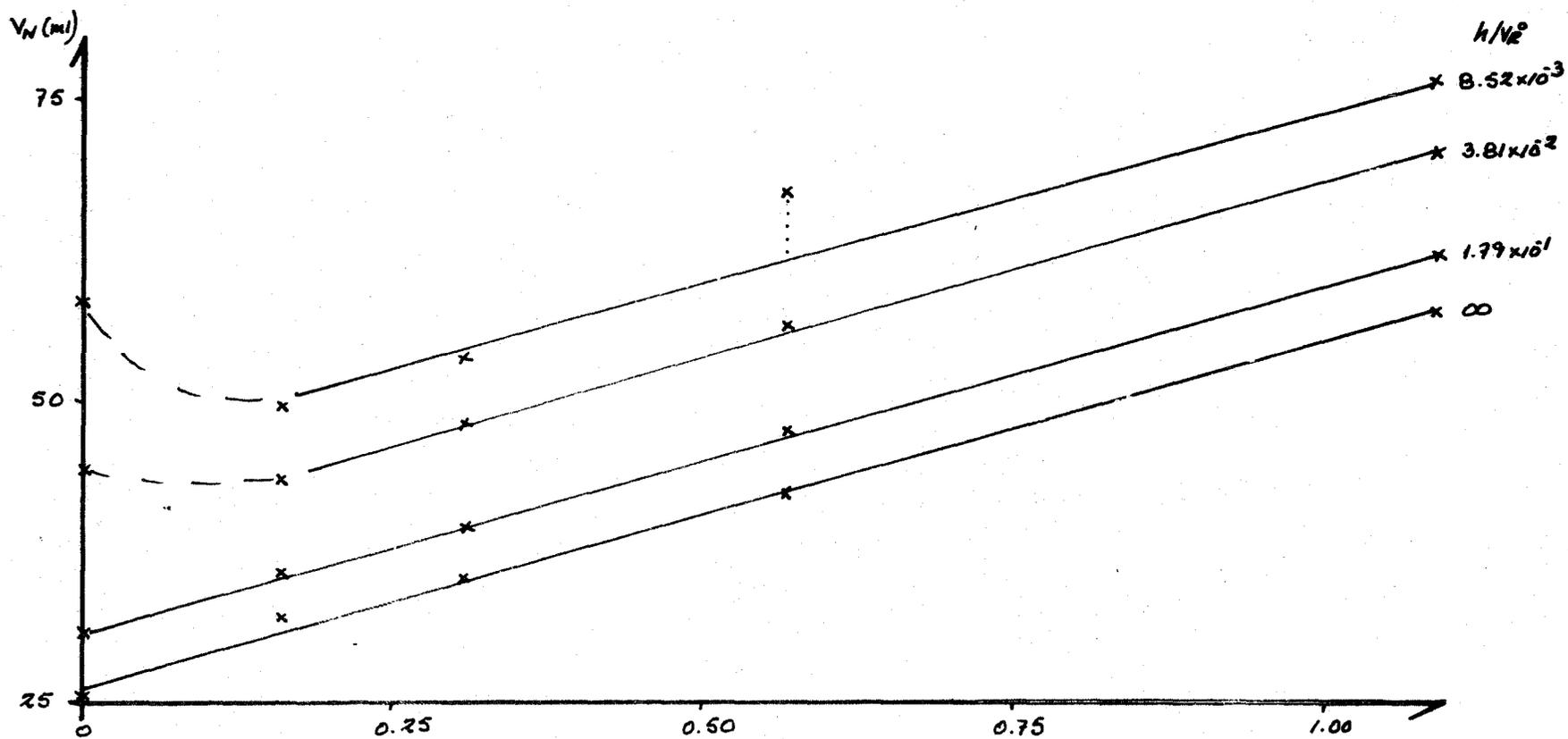


FIGURA D XIII: 2 PROPANOL 72.7 °C

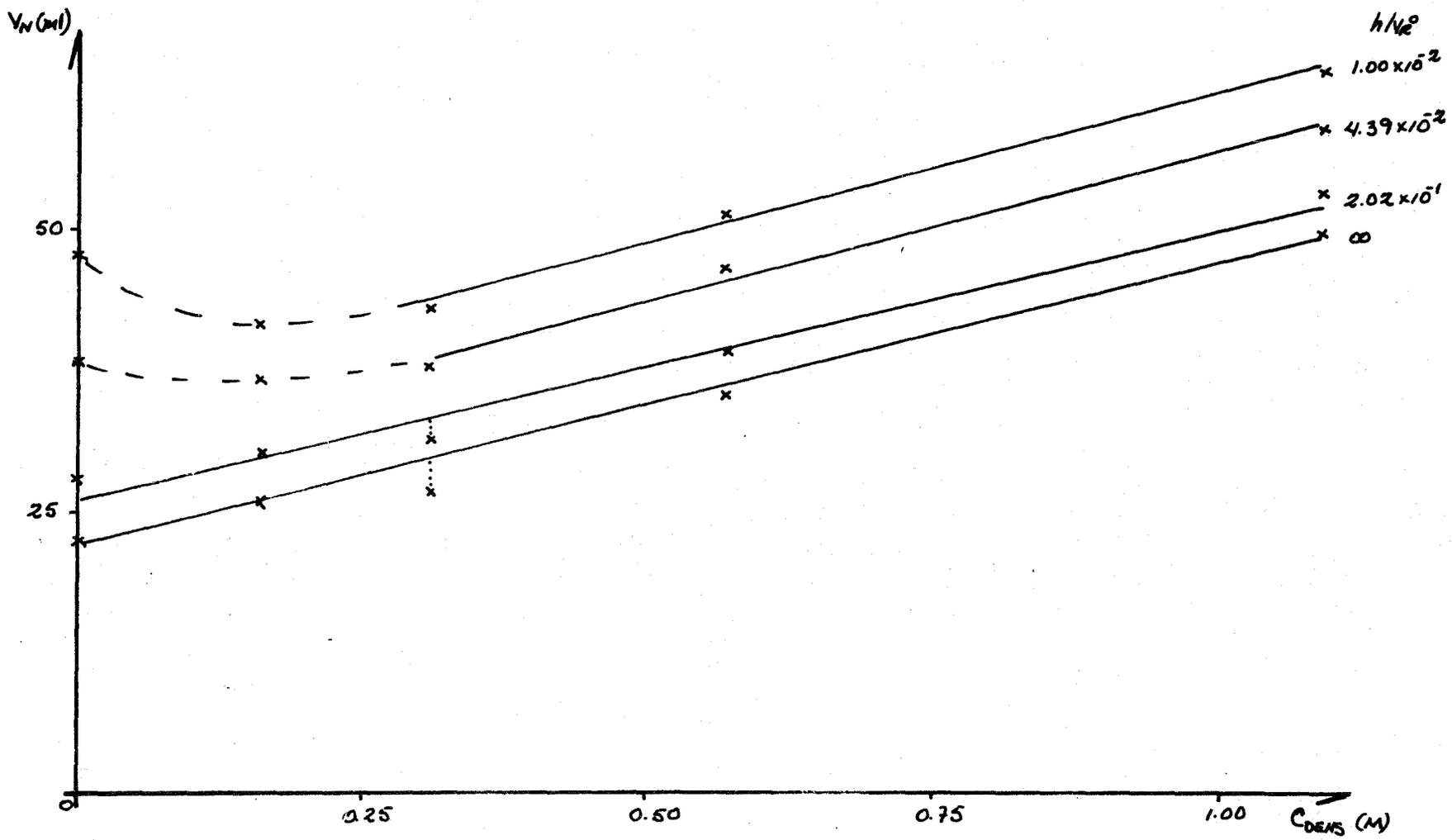


FIGURA D XIV: 2 PROPANOL @ 0.100.

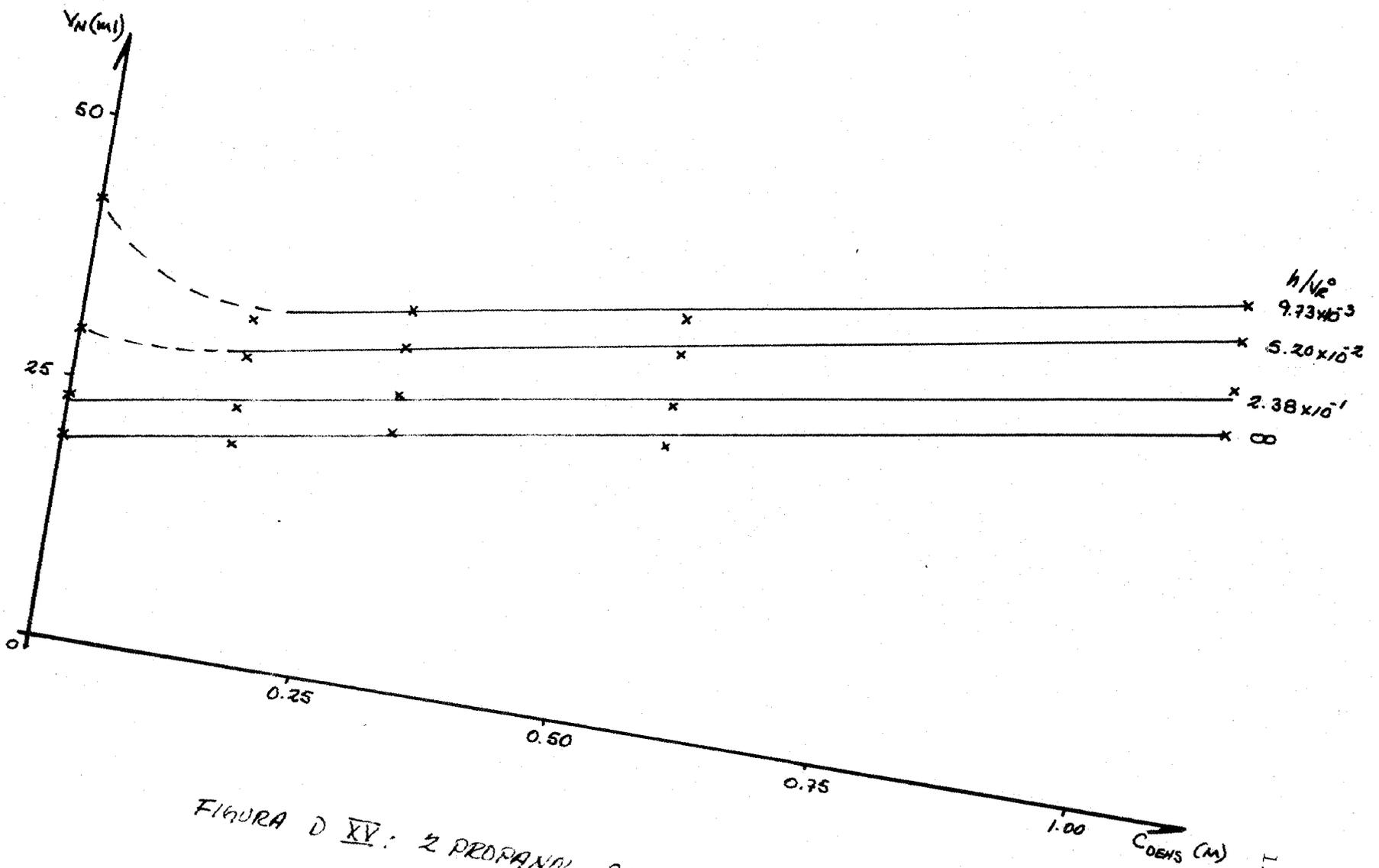


FIGURA D XV: 2 PROPANOL 91.0°C

A P E N D I C E E

DETERMINACION DE LOS INTERVALOS DE CONFIANZA

Para calcular la desviación estandar de los datos que son función de resultados experimentales se utilizó la relación ²⁵:

si $y=f(x_i) \quad i=1,n \mid x_i$ es una variable aleatoria

$$\sigma_y^2 = \sum_{i=1}^n (dy/dx_i)^2 \sigma_{x_i}^2$$

INTERVALO DE CONFIANZA SOBRE K_L

como $K_L = \frac{a_o \rho_L}{w_L}$ tenemos que:

$$\sigma_{K_L}^2 = \left(\frac{a_o \sigma_{\rho_L}}{w_L} \right)^2 + \left(\frac{\rho_L \sigma_{a_o}}{w_L} \right)^2 + \left(\frac{a_o \rho_L \sigma_{w_L}}{w_L^2} \right)^2$$

$\sigma_{a_o}^2$ se calcula a partir de las parejas de valores - - -

(C_{DEMS} , $V_N(\infty)$) con las relaciones usuales ²⁶; aunque

no tenemos los datos exactos de $\sigma_{\rho_L}^2$ podemos suponer que

es del orden de 10^{-7} puesto que los datos se dan hasta la - -

cuarta cifra decimal, con el método que se siguió para deter-

minar w_L , $\sigma_{w_L}^2$ debe ser del orden de 10^{-5} ³.

Sustituyendo los datos, por ejemplo para el 2 propanol a
52.6° C, tenemos:

$$\sigma_{KL}^2 = \left(\frac{44.5}{1.457}\right)^2 10^{-7} + \left(\frac{0.7883}{1.457}\right)^2 1.02 + \left(\frac{44.5 \cdot 0.7883}{(1.457)^2}\right)^2 10^{-5}$$

$$\sigma_{KL}^2 = 9.33 \times 10^{-5} + 0.30 + 2.73 \times 10^{-3}$$

Con un error menor del 1% podemos aceptar que:

$$\sigma_{KL} = \frac{\rho_L \sigma_{a_0}}{\omega_L}$$

El intervalo de confianza a un nivel de significancia $(1 - \alpha)$ estará dado por:

$$t_{\alpha/2} \frac{\rho_L \sigma_{a_0}}{\omega_L}$$

donde $t_{\alpha/2}$ corresponde a $n-2$ grados de libertad, siendo n el número de datos con los que se estimó la recta de regresión.

INTERVALO DE CONFIANZA SOBRE K_C

Como $K_C = \frac{a_1}{a_0}$ tenemos que:

$$\sigma_{K_C}^2 = \frac{\sigma_{a_1}^2}{a_0^2} + \left(\frac{a_1 \sigma_{a_0}}{a_0^2} \right)^2$$

los valores de $\sigma_{a_1}^2$ y $\sigma_{a_0}^2$ se calculan con las relaciones usuales²⁶ a partir de las parejas de valores (C_{DEHS} , $V_N(\infty)$).

El intervalo de confianza a un nivel de significancia $(1 - \alpha)$ está dado por:

$$t_{\alpha/2} \left[\left(\frac{\sigma_{a_1}}{a_0} \right)^2 + \left(\frac{a_1 \sigma_{a_0}}{a_0^2} \right)^2 \right]^{1/2}$$

donde $t_{\alpha/2}$ es para $n-2$ grados de libertad, siendo n el número de parejas con las que se hizo el análisis de regresión.

INTERVALO DE CONFIANZA SOBRE γ_p^0 y $\ln \gamma_p^0$

Como $\gamma_p^0 = \frac{T p_L R}{p_2^0 M K_L}$ tenemos que:

$$\sigma_{\gamma}^2 = \left(\frac{T p_L R}{p_2^0 M K_L} \right)^2 \left(\frac{\sigma_T^2}{T^2} + \frac{\sigma_{p_L}^2}{p_L^2} + \frac{\sigma_{p_2^0}^2}{p_2^0{}^2} + \frac{\sigma_M^2}{M^2} + \frac{\sigma_{K_L}^2}{K_L^2} \right)$$

Al sustituir los valores se comprueba que se puede aceptar que:

$$\sigma_Y^2 = \left(\frac{T P_{LR}}{P_{2M} K_L} \right)^2 \frac{\sigma_{K_L}}{K_L^2} = \left(\gamma_P \frac{\sigma_{K_L}}{K_L} \right)^2$$

El intervalo de confianza a un nivel de significancia $(1 - \alpha)$ está dado por:

$$t_{\alpha/2} \gamma_P \frac{\sigma_{K_L}}{K_L}$$

Es simple demostrar que:

$$\sigma_{WR}^2 = \frac{\sigma_Y^2}{(h_P^0)^2} = \left(\frac{\sigma_{a_0}}{a_0} \right)^2$$

El intervalo de confianza a un nivel de significancia $(1 - \alpha)$ está dado por:

$$t_{\alpha/2} \frac{\sigma_{a_0}}{a_0}$$

En ambos casos $t_{\alpha/2}$ es para $n-2$ grados de libertad siendo n el número de puntos utilizados en la regresión.

A P E N D I C E F

La altura de un punto (h) en el cromatograma de un soluto es proporcional al número de moles de soluto (n) que están pasando por el detector y:

$$A h = n$$

donde A es una constante de proporcionalidad que sólo depende de la naturaleza del soluto.

Esas n moles de soluto en condiciones de equilibrio entre las fases corresponden a: una concentración \bar{c} en la fase gaseosa, una concentración q_L^T en la fase líquida y una concentración q_i en cualquiera de las otras fases condensadas. Podremos escribir el balance de masas:

$$n = \bar{c} v_G + q_L^T v_L + \sum_{i \neq L} q_i \phi_i$$

donde todos los términos ya han sido definidos en el texto de este trabajo.

En la relación (14) hemos establecido que: $q_L^T = q_L (1 + KcCa)$

así es que:

$$n = \bar{c} V_G + q_L (1 + K_c Ca) V_L + \sum_{i=L} q_i \phi_i$$

Al dividir esta relación entre \bar{c} :

$$\frac{n}{\bar{c}} = V_G + \frac{q_L}{\bar{c}} (1 + K_c Ca) V_L + \sum_{i \neq L} \frac{q_i}{\bar{c}} \phi_i$$

y como el término de la derecha, en las condiciones usuales de trabajo en CGL, es aproximadamente $\frac{22}{V_R}$ entonces

$$y \quad \frac{n}{\bar{c}} \sim V_R$$

$$\frac{Ah}{\bar{c}} \sim V_R$$

de esta última relación podemos despejar \bar{c} :

$$\bar{c} = \frac{A h}{V_R}$$

como A sólo depende del soluto, para un mismo soluto en dos columnas diferentes \bar{c} será la misma si h/V_R es el mismo.

REFERENCIAS

1. P. E. Porter, C. H. Deal y F. H. Stross; *J. Am. Chem. Soc.*; 78, 2999 (1956)
2. Howard Purnell; *Gas Chromatography*; John Wiley and Sons Inc. New York 1962.
3. R. J. Laub y R. L. Pecsok; *Physicochemical Applications of Gas Chromatography*; John Wiley and Sons, New York 1978.
4. J. R. Conder y J. H. Purnell; *Trans Far. Soc.* 64, 1505, 3100 (1968); 65, 824, 839 (1969)
5. R. L. Martin; *Anal. Chem.*; 33, 347 (1961)
6. J. R. Conder, D. C. Locke y J. H. Purnell; *J. Phys. Chem.*, 73, 700 (1969)
7. D. F. Cadogan, J. R. Conder, D. C. Locke y J. H. Purnell; *J. Phys. Chem.* 73, 708 (1969)
8. D. F. Cadogan y J. H. Purnell; *J. Phys. Chem.*; 73, 3849 (1969)
9. C. L. DeLigny; *J. Chromatogr.*; 69 243 (1972); 78, 115 (1973); 114, 63 (1975)
10. H. M. McNair y E. J. Bonelli; *Basic Gas Chromatography*, Varian Aerograph, 5a. ed. 1969.
11. D. W. Grant, *Gas-Liquid Chromatography*, Van Nostrand Reinhold Co. Ltd. London 1971.
12. C. A. Wellinton, *Gas Chromatography Studies of Complexing Reactions en New Developments in Gas Chromatography*; H. Purnell ed.; John Wiley and Sons, New York 1973.
13. A. Ringbom; *Complexation in Analytical Chemistry*, Interscience Pub. New York 1963; pág. 261.
14. M. A. Muhs y F. T. Weiss; *J. Am. Chem. Soc.*; 84, 4967 (1962)
15. G. Guiochon y C. Pommier; *La Chromatographie en phase gazeuse en chimie inorganic.*
16. E. Gil-Av y J. Herling; *J. Phys. Chem.*; 66, 1208 (1962)
17. O. Wicarova, J. Novak y J. Janak; *J. Chromatogr.*; 51, 3 (1970)
18. D. F. Cadogan y J. H. Purnell; *J. Chem. Soc.(A)* 2133 (1968)
19. C. Eon y B. L. Karger; *J. Chromatog. Sci.*; 10, 140 (1972)
20. C. Eon y G. Guiochon; *Anal. Chem.*; 46, 1393 (1974)
21. J. H. Purnell y O. P. Srivastava; *Anal. Chem.*; 45, 1111 (1973)
22. J. R. Conder; *J. Chromatog.*; 39, 273 (1969)
23. *Handbook of Chemistry Physics*; Robert C. Weast ed.; 55 ed 1974-75 CRC Press
24. B. Versino; *Chromatographia*, 3, 231 (1970)
25. S. Bartolucci; *Estadística Aplicada a la Química Analítica*; Fac. de Química, UNAM 1975.
26. I. Miller y J. Freund; *Probability and Statistics for Engineers*; Prentice Hall Inc.; New Jersey 1965.