

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



CROMATOGRAFIA Y TERMODINAMICA DE LAS
SEPARACIONES DE COMPUESTOS AROMATICOS
EN CRISTALES LIQUIDOS.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS EN QUIMICA ANALITICA
P R E S E N T A

MARITZA ESTHER RAMOS AQUINO DE LEONE

México, D. F.

1975



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 ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE:	Dr. Armando Manjarréz
1er. VOCAL:	Dr. Helmut Pitsch
2do. VOCAL:	Dr. Alain Vaillant
1er. SUPLENTE:	Dr. Alain Quéré
2do. SUPLENTE:	M. en C. Amelia García

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Departamento de Cromatografía de Gases, División de Estudios Superiores, Facultad de Química, U.N.A.M.

SUSTENTANTE:	Lic.Q. Maritza Esther Ramos Aquino de Leone
--------------	--

ASESOR DE LA TESIS:	Dr. Armando Manjarréz
---------------------	-----------------------

A mi amado esposo

A mi hijo adorado
CARLO GIOVANNI

A mis amados Padres

Con verdadera satisfacción quiero dejar constancia de mi reconocimiento al Dr. Armando Manjarréz, quien con viva complacencia y acierto prestó su valiosa orientación y ayuda en la presente investigación.

Deseo agradecer sinceramente a todos los miembros del Departamento de Cromatografía de Gases de la División de Estudios Superiores, especialmente al Q. Santiago Capella, quienes supieron ayudarme y alentarme en toda ocasión.

Quiero agradecer a todos los Profesores de la Maestría en Química Analítica por los conocimientos recibidos para alcanzar el Grado de Maestría. Al Dr. Francisco Javier Garfias, Jefe de la División de Estudios Superiores, al Dr. Gabriel Siade, Ing. Germán Espinosa, Dr. Francisco Esparza y al Dr. Helio Flores por su colaboración, y a todas aquellas personas que de una manera u otra nos han ayudado en el transcurso de nuestros estudios.

I N D I C E

	<u>Página</u>
INTRODUCCION.....	2
SECCION EXPERIMENTAL.....	9
RESULTADOS.....	17
DISCUSION.....	57
CONCLUSIONES.....	73
LITERATURA CONSULTADA.....	76
LISTA DE TABLAS.....	79
LISTA DE ILUSTRACIONES.....	81

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

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

La separación de los componentes de una mezcla dada por el método de cromatografía en fase vapor, está basada fundamentalmente en dos propiedades de los componentes en cuestión: su presión de vapor y su interacción relativa entre la fase estacionaria y la fase móvil del sistema cromatográfico.

La tecnología actual del método cromatográfico que nos ocupa no toma en cuenta las presiones de vapor de los diversos componentes de las mezclas, busca modificar sus interacciones entre la fase gaseosa y la fase líquida o sólida de la fase estacionaria (constante de reparto K) para obtener las separaciones adecuadas.

El desarrollo impresionante que a la fecha esta técnica ha alcanzado en la separación de componentes de mezclas, ha radicado en la implementación de diversos adsorbentes sólidos y de multitud de líquidos de partición para la obtención de las constantes de reparto más adecuadas para un problema dado. Es obvio que si se desea adelantar o retrasar la elución de alguno de los componentes de una mezcla problema para lograr separarlo de los otros, el parámetro a estudiar será la solubilidad o la adsorptividad de dicho componente en el sólido o líquido estacionario del sistema cromatográfico empleado, ya sea que se trate de la técnica gas-sólido o gas-líquido.

Una de las mezclas más complejas que produce la industria petroquímica es aquella que se obtiene en la producción de los llamados componentes aromáticos básicos (benzeno, tolueno, xilenos), la cual sólo se ha podido resolver mediante el empleo de columnas capilares, las cuales son altamente costosas.

Diferentes autores han predicho que aquellos líquidos de partición que presentan en su estructura un cierto orden en sus moléculas podrían ser las fases estacionarias líquidas más prometedoras para la separación de este tipo de compuestos, y en la literatura se encuentran varios estudios que describen la separación de algunos componentes aromáticos del tipo mencionado, tales como los isómeros meta y para xilenos, en líquidos con propiedades tan características como son los llamados cristales líquidos^(1,2,3,4,5).

El término "cristal líquido" se refiere a aquellas sustancias orgánicas que dentro de un intervalo de temperatura definido son líquidas por su movilidad, cristalinas en su comportamiento óptico y una combinación de ambos estados en sus características estructurales. Cuando estos materiales se calientan no pasan directamente del sólido cristalino al líquido isotrópico normal, sino que pasan a través de una o más etapas discretas de transformaciones que encierran fases intermedias (mesofases).

Un hecho común a las moléculas que exhiben cristalinidad líquida es el que son relativamente lineales y rígidas.

das. Las interacciones laterales mutuas restringen a las moléculas a permanecer paralelas unas a otras, de modo que la rotación está permitida solamente alrededor de los ejes longitudinales. Los materiales de este tipo se comportan por consiguiente como líquidos anisotrópicos.

Existen tres tipos principales de fases líquido-cristalinas: esmética, nemática y colestérica.

La fase esmética exhibe una estructura en capas; dentro de una capa dada las moléculas se encuentran paralelas unas a otras y perpendiculares al plano de las capas. El estrato es único y está constituido por unas pocas moléculas de espesor.

Esta fase fue denominada así por los primeros investigadores, utilizando la palabra griega "esmetika" que significa grasosa o viscosa ya que en general presenta este aspecto al microscopio ⁽⁶⁾(fig. 1a.).

A una temperatura más alta las moléculas llevan a cabo una transición a la fase nemática en la cual las moléculas están restringidas a estar paralelas, pero no están separadas en capas. El centro de gravedad de las moléculas está desplazado al azar y su nombre se deriva de la palabra griega "nematika" que significa "semejante a un hilo". Esta fase es turbia pero móvil, como un líquido lechoso. En superficies tales como el vidrio este tipo de mesofase a menudo exhibe líneas que semejan hilos, especialmente cuando

se forman por enfriamiento rápido de la fase líquida⁽³⁾.

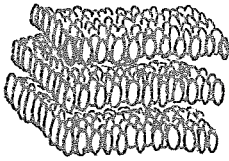
En la fase colestérica se supone que las moléculas están formando capas delgadas con los ejes longitudinales de las moléculas paralelos al plano de las capas, pero cada una está girada ligeramente en relación a la superior e inferior (fig. 1c).

Esta mesofase también es turbia y móvil y se encuentra principalmente en compuestos derivados del colesterol, especialmente sus ésteres. Algunas de sus propiedades son marcadamente diferentes a aquellas que presentan las otras dos mesofases mencionadas.

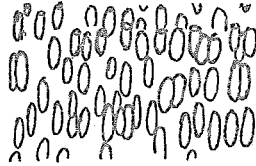
Las fases colestéricas son ópticamente uniaxiales negativas, pero las fases esméctica y nemática son ópticamente uniaxiales positivas. Los términos "positivo" y "negativo" se refieren a las velocidades relativas de los rayos de luz ordinario y extraordinario dentro de un cristal. Un cristal uniaxial presenta una dirección a lo largo de la cual los dos rayos viajan con igual velocidad; en todas las otras direcciones las velocidades difieren. Las mesofases colestéricas son también ópticamente activas y desvían el plano de la luz polarizada presentando a menudo rotaciones específicas muy altas⁽⁶⁾.

Una de sus propiedades ópticas más sobresalientes es la debida a su dicroísmo circular, el cual permite que dentro de ciertos intervalos de temperatura muchos de los

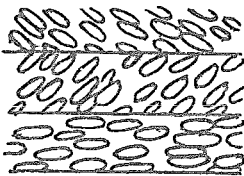
cristales líquidos en esta fase muestren cambios de colores vívidos. Estos colores se manifiestan de manera notable cuando la sustancia se coloca en forma de capa delgada. Cuando la luz cae sobre la película, el color de los rayos que emergen dependen de la temperatura y del ángulo de incidencia del rayo incidente. La longitud de onda presenta un máximo cuando los rayos incidentes son normales a la película colestérica. Como resultado, cuando la película pasa a través de un intervalo de temperatura particular se observa una sucesión de colores iridiscentes. La luz dispersada es circularmente polarizada (6).



a. Fase esméctica



b. Fase nemática



c. Fase colestérica



c. Líquido isotrópico

Fig. 1. Esquema de las distintas mesofases que presentan los cristales líquidos. (7)

Hasta la fecha no se ha encontrado ninguna sustancia que contenga a la vez la fase nemática y la colestérica,

mientras que ciertas sustancias poseen la combinación es-
mética-nemática o esmética-colestérica; la fase esmética
es siempre la forma de más baja temperatura.

De acuerdo a su estructura lineal y al arreglo
ordenado de sus moléculas era de esperarse que los crista-
les líquidos exhibieran propiedades interesantes como di-
solventes, ya que se considera que entre más ordenada esté
una molécula más fácil será para otros compuestos penetrar
en su red cristalina y mayor será su solubilidad.

El objetivo del presente trabajo se dirigió al es-
tudio de tres diferentes cristales líquidos derivados del
colesterol: miristato, butirato y cinamato de colesterilo
como fases estacionarias líquidas en columnas empacadas para
la separación, mediante la técnica de cromatografía en fase
vapor, de una mezcla formada por trece compuestos homólogos
del benceno.

Así mismo se describe la información termodinámi-
ca obtenida con el objeto de justificar criterios de solu-
bilidad entre los componentes descritos y las distintas me-
sofases de los cristales líquidos empleados como fases lí-
quidas estacionarias.

SECCION EXPERIMENTAL

S E C C I O N E X P E R I M E N T A L

Mezcla Empleada

Los componentes que se utilizaron para constituir la mezcla empleada en el presente estudio, consistieron en trece homólogos del benceno. Esta mezcla presenta grandes problemas para su separación y solamente se ha logrado mediante el empleo de columnas capilares^(8,9). Este grupo de compuestos está listado en la Tabla I.

Antes de preparar la mezcla, la pureza de los componentes fue comprobada en el sistema cromatográfico empleado, encontrándose que los componentes eran cromatográficamente puros. La mezcla experimental se preparó con volúmenes iguales de cada uno de los trece compuestos descritos.

Fases Líquidas Estacionarias (Cristales Líquidos)*

El MC y el BC fueron recristalizados varias veces en etanol y el CMC en isopropanol hasta punto de fusión constante.

* Los cristales líquidos: miristato de colesterilo (MC), Butirato de Colesterilo (BC), y cinamato de colesterilo(CMC) fueron donados generosamente por el Dr. Helio Flores, Profesor de Química Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, quien los sintetizó para la presente investigación.

TABLA I
Componentes Aromáticos Empleados

<u>Componente N^o*</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Punto de Ebullición (°C)</u>
1	Benceno	80.1
2	Tolueno	110.6
3	Etilbenceno	136.2
4	1,4-dimetilbenceno (p-Xileno)	138.4
5	1,3-dimetilbenceno (m-Xileno)	139.1
6	1,2-dimetilbenceno (o-Xileno)	144.4
7	Isobutilbenceno	172.8
8	1,2,4-trimetilbenceno	169.35
9	1,2,3-trimetilbenceno	176.1
10	N-butilbenceno	183.0
11	2-metil-2-fenilbutano (tert-amilbenceno)	189-190
12	3-fenilpentano (Sec-amilbenceno)	187
13	1,4-diisopropilbenceno	210.3

* Estas notaciones se siguen en todas las Tablas que aparecen en este trabajo.

Las temperaturas de transición, las cantidades de fase estacionaria en el soporte y la clasificación de las distintas mesofases fueron determinadas en un calorímetro diferencial Perkin Elmer Modelo DSC-1B, calibrando el patrón para las temperaturas con los puntos de fusión conocidos para el indio (156°C), el talio (304°C) y el ácido esteárico (59.6°C), compuestos que fueron proporcionados por la Compañía Perkin Elmer. (10,11,12,13,14)

Recubrimiento de los Soportes y Empaques de las Columnas

Para cada caso se pesaron 0.5294 g. del cristal líquido respectivo y se disolvieron en 20 ml. de cloroformo. Las soluciones resultantes se agregaron a 3 g. de soporte (Chromosorb W 80/100 mallas lavado con ácido, Johns-Manville) y el disolvente se eliminó mediante un rotavapor a baja velocidad con el objeto de que el soporte se impregnara homogéneamente con la fase estacionaria. Una vez preparados los empaques para cada una de las columnas, se llenaron los tubos de acero inoxidable de 1.52 m. de largo por 3.175 mm. de diámetro. El llenado se llevó a cabo colocando fibra de vidrio en un extremo del tubo e introduciendo el empaque preparado por el otro extremo por medio de un embudo. Durante la operación se aplicó vacío y vibración

para que el llenado fuese lo más uniforme posible. La cantidad de material empacado se determinó por la diferencia de pesos entre las porciones obtenidas antes y después de empacadas las columnas.

Las temperaturas de transición de los cristales líquidos soportadas fueron determinadas de la misma manera que en el caso anterior.

Aparato y Procedimiento

La cromatografía en fase vapor fue realizada en un cromatógrafo Perkin Elmer Modelo F-11 provisto de un detector de ionización de flama. Cada una de las columnas fueron acondicionadas durante 24 horas a la temperatura correspondiente a la fase líquido isotrópico del cristal líquido correspondiente y al iniciarse cada experimentación se llevaba a la temperatura de la mesofase deseada.

Las temperaturas del inyector y del detector fueron ajustadas a 238°C y 300°C respectivamente, y fueron iguales para todas las columnas.

Las temperaturas de las columnas para cada fase en cada cristal líquido fueron seleccionadas de modo que estuvieran dentro del intervalo de la mesofase dada. En la Tabla II aparecen los datos correspondientes.

TABLA II

Temperaturas de Trabajo (°C) para cada Mesofase en cada
Cristal Líquido utilizado

<u>Columna</u>	<u>Temperatura de Trabajo (°C)</u>	<u>Mesofase Correspondiente</u>
15% MC	73	Fase esmética
	76	
	79	
	82	Fase colestérica
	84	
	85.5	
	88	Líquido isotrópico
	100	
	110	

15% BC	105	Fase colestérica
	108	
	110	
	118	Líquido isotrópico
	120	
	126	

15% CMC	160	Fase colestérica
	188	
	217	Líquido isotrópico
	225	

El gas acarreador (fase móvil) empleado fue nitrógeno y la presión interna en la columna, medida por medio del indicador de presión del cromatógrafo, fue de 40 lbs./plg² que equivale a 2,067.2 mm Hg. La presión exterior (presión atmosférica), determinada barométricamente, fue de 585 mm Hg.

Las inyecciones de las muestras se llevaron a cabo mediante jeringas marca Hamilton con capacidad de 0.1-1 µl y la máxima cantidad de muestra inyectada fue de 0.5 µl.

Para determinar la altura mínima de platos teóricos para cada columna, así como para calcular el flujo óptimo de gas acarreador para cada una de ellas, se seleccionó el componente de punto de ebullición intermedio [1,2,4-trimetilbenceno (124TMB)] y de acuerdo a la técnica usual (15) se calcularon los flujos óptimos de trabajo en cada columna para su máxima eficiencia.

<u>Columna</u>	<u>Flujo óptimo de trabajo</u> (ml/min)
15% MC	19
15% BC	19.2
15% CMC	16.6

Una vez estabilizado el sistema cromatográfico a las condiciones óptimas de trabajo, se procedió a inyectar cada compuesto por separado con el objeto de determinar

el tiempo de retención individualmente y así poder identificar cada componente una vez inyectada la mezcla en estudio. Cuando dos o más compuestos presentaban tiempos de retención muy semejantes, o no se separaban del todo, se inyectaron mezclas de los compuestos involucrados en proporciones distintas.

Para determinar los tiempos de retención corregidos se empleó el n-butano como marcador del volumen muerto de las distintas columnas empleadas.

R E S U L T A D O S

R E S U L T A D O S

Las temperaturas de transición para cada fase en los cristales puros fueron las mismas que las observadas para los cristales sobre el soporte utilizado. Los resultados aparecen en la Tabla III.

Las temperaturas de transición fueron alcanzadas, tanto por calentamiento como por enfriamiento de cada uno de los cristales líquidos en estudio, lo que indica que las mesofases correspondientes pueden obtenerse por ambos procesos.

Visualmente pudieron apreciarse los cambios de fases descritas en la literatura consultada⁽⁶⁾. El CMC fue el que mostró los cambios más espectaculares, ya que en la primera transición se observa una coloración verde esmeralda, luego toma la coloración lila y al pasar a líquido isotrópico se torna incoloro.

La densidad aproximada de los cristales líquidos fue obtenida por los métodos usuales y resultó ser alrededor de 0.8 g/ml. en los tres casos.

Los datos correspondientes a los tiempos de retención corregidos por el volumen muerto del sistema, se presentan en las Tablas IV, V y VI, y representan los promedios de análisis múltiples que en su gran mayoría fueron reproducibles. En las Fig. 2, 3, 4 y 5 se pueden observar los cromatogramas representativos de las separaciones obtenidas con el MC, BC,

TABLA III

Determinación de las Temperaturas de Transición de los Cristales Líquidos Puros y Soportados por Calorimetría Diferencial

<u>Cristal líquido</u>	<u>Temperatura de cambio de fase (°C)</u>		<u>Cambio de Fase</u>
	<u>Descrita*</u>	<u>Encontrada</u>	
MC	71	71	Sólido--esméctica
	81	79-80	Esméctica-colestérica
	86.5	86.5	Colestérica-líquido isotrópico
BC	102	102.2	Sólido--colestérica
	113	113	Colestérica-líquido isotrópico
CMC	161	156	Sólido--colestérica
	207	202	Colestérica-líquido isotrópico

* Referencias 13,16,17,18.

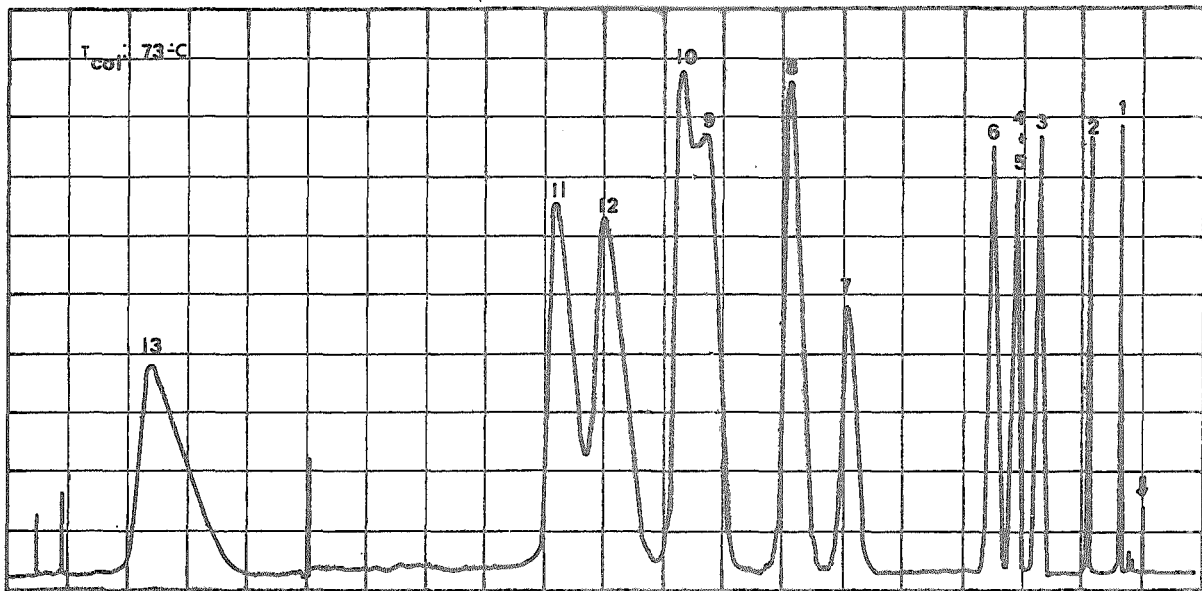


Fig.2(a) Cromatograma Representativo de la separación de la Mezcla en la Fase Esmética en la Col. de Miristato de Colesterilo al 15%

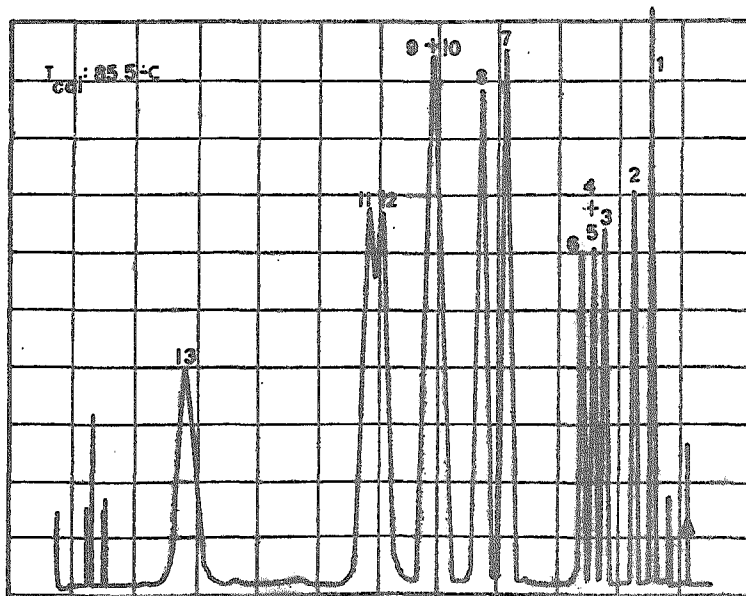


Fig.2(b) Cromatograma Obtenido de la separación de la mezcla en la fase Colestérica en la Col. Miristato de Col. al 15%

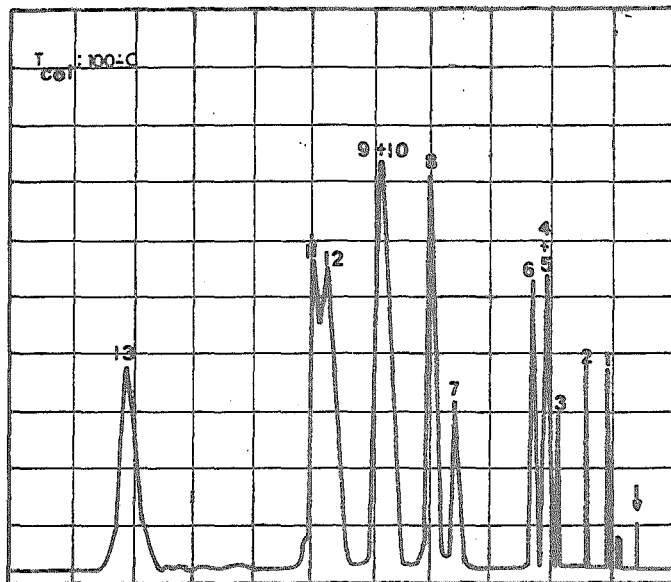


Fig.2(C) Cromatograma Obtenido de la separación de la Mezcla en la Fase Líquido Isotrópico en la Col. Miristato de Colesterilo al 15%

15%BC

Mezcla: 0.5 μ l

T_{col}=105°C

Fase Colestérica

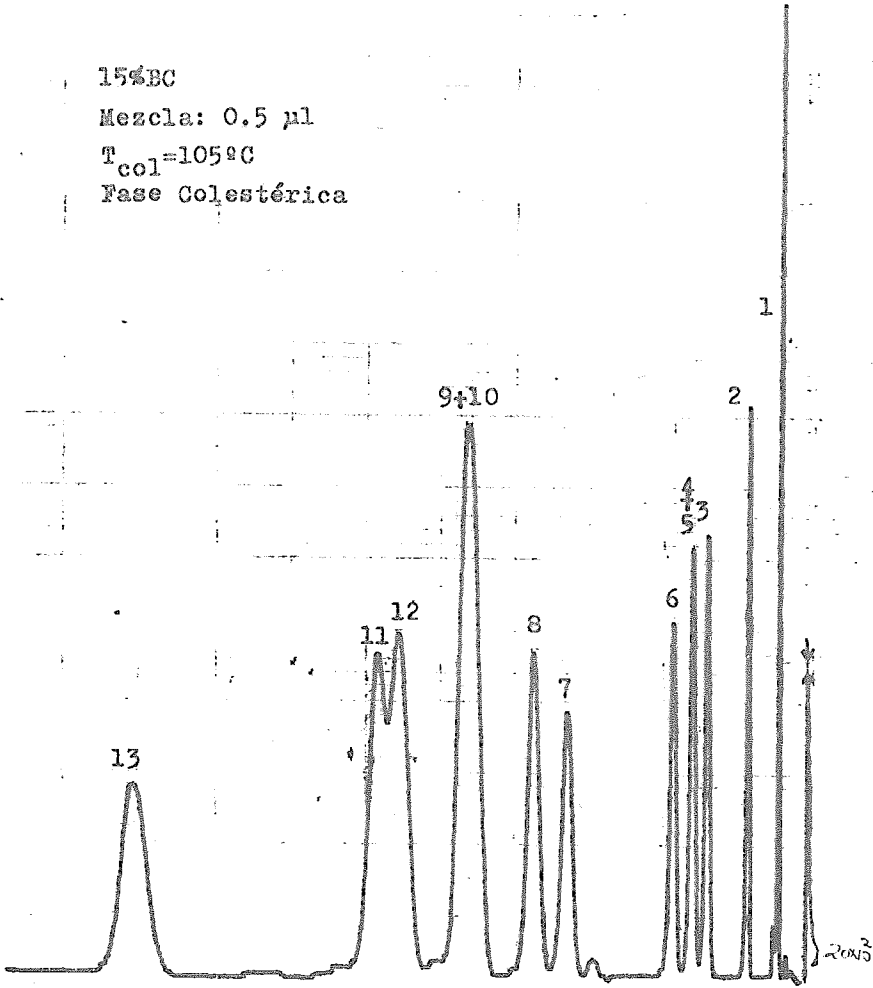


Fig. 3 (a). Cromatograma Representativo de la Separación de la Mezcla obtenida en la Fase Colestérica en la columna de Butirato de Colesterilo al 15%.

15%BC

Mezcla: 0.5 µl

T_{col} = 126°C

Fase líquido isotrópico

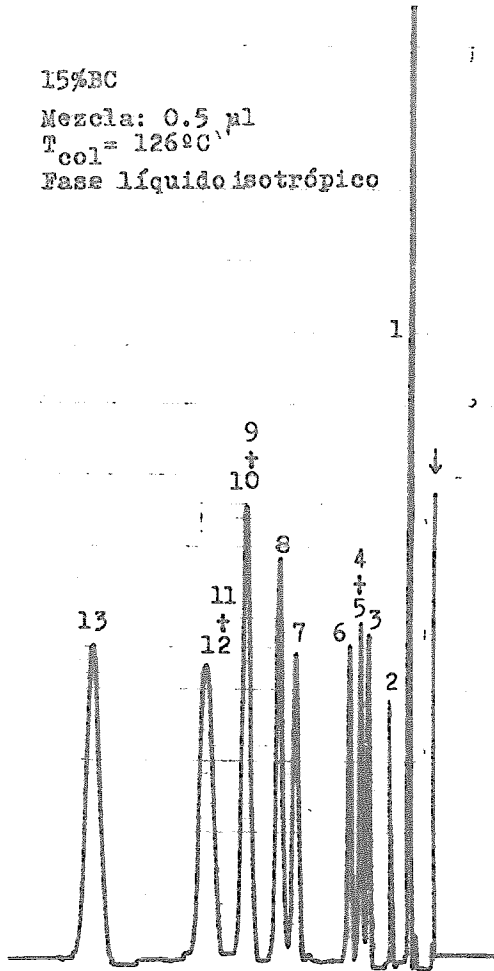


Fig.3 (b) Cromatograma Representativo de la Separación de la mezcla obtenida en la Fase Líquido isotrópico en la Columna de Butirato de Colesteroilo al 15%.

15%CMC

Mezcla: 0.5 ul

T_{col} = 225°C

Fase líquido isot.

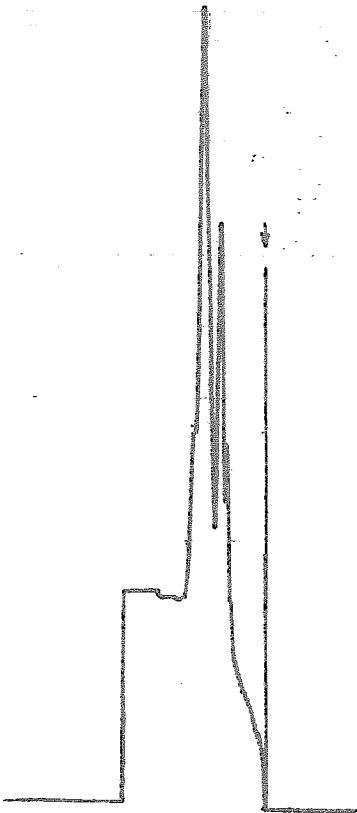
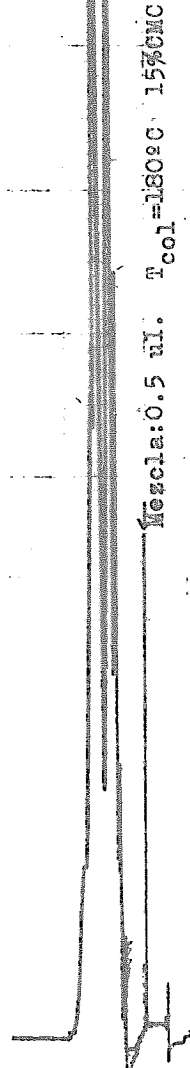


Fig. 4
Cromatogramas Re-
presentativos de
las Separaciones
Obtenidas en las
Fases Colestérica
y Líquido isotrópi-
co en la Columna
de Cinamato de Co-
lesterilo al 15%



Mezcla: 0.5 ul. T_{col} = 180°C 15%CMC

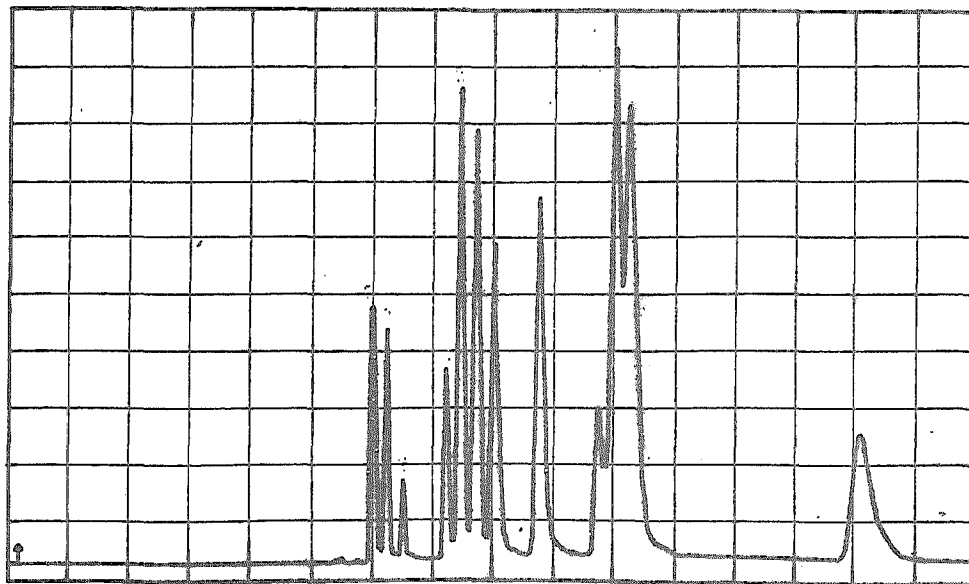


Fig.5 Cromatograma Obtenido con una Col. Capilar para la mezcla empleada

TABLA IV

Tiempos de Retención Corregidos en la Columna de Miristato
de Colesterilo (MC) al 15%

t_r' (minutos) *

$T_{col.}$ ($^{\circ}C$)	73	76	79	82	84	85.5	88	100	110
($^{\circ}K$)	346	349	352	355	357	358.5	361	373	383
1	0.55	0.6	0.6	1.4	1.5	1.3	1.5	1.0	0.7
2	3.4	3.6	3.7	3.4	3.6	3.3	3.5	2.7	1.8
3	6.8	7.15	7.4	6.9	7.0	6.4	6.5	5.1	3.4
4	8.6	8.6	8.85	8.3	8.3	7.7	7.6	6.0	3.9
5	8.6	8.6	8.85	8.3	8.3	7.7	7.6	6.0	3.9
6	10.15	10.15	10.6	10.1	9.8	9.3	9.0	7.2	4.5
7	19.6	19.9	21.3	19.75	19.0	18.8	17.5	13.7	8.4
8	24.5	23.6	25.3	23.1	22.5	20.05	20.4	15.9	9.6
9	32.2	29.75	32.4	29.3	27.7	28.6	26.2	20.2	12.0
10	33.6	30.9	33.8	28.6	27.7	28.6	26.2	20.2	12.0
11	42.7	40.1	44.3	35.4	34.1	35.1	34.2	26.2	15.35
12	38.3	37.3	40.9	38.1	36.4	37.8	31.9	24.8	42.7
13	69.5	69.0	72.0	63.9	61.7	63.3	56.5	42.7	24.0

* El tiempo de retención corregido o neto se da por la siguiente formulación:

$$t_r' = t_r(\text{compuesto}) - t_r(\text{gas no retenido})$$

En nuestro caso el gas no retenido es el n-butano.

TABLA V

Tiempos de Retención Corregidos en la Columna de Butirato
de Colesterilo (BC) al 15%

t'_r (minutos)

$T_{col.}$	(°C) (°K)	105 378	108 381	110 383	118 391	122 395	126 399
1		0.1	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0
2		1.2	1.2	1.1	0.8	0.7	0.6
3		2.6	2.5	2.4	1.8	1.6	1.4
4		2.9	2.9	2.8	2.1	1.9	1.7
5		2.9	2.9	2.8	2.1	1.9	1.7
6		3.8	3.5	3.4	2.5	2.3	2.0
7		7.4	6.7	6.5	4.9	4.4	3.9
8		8.6	7.8	7.5	5.6	5.0	4.5
9		10.8	9.8	9.5	7.0	6.3	5.6
10		10.8	9.8	9.5	7.0	6.3	5.6
11		13.1	12.6	11.6	8.7	7.8	7.0
12		13.8	12.0	12.1	8.7	7.8	7.0
13		23.1	19.9	19.0	13.8	12.1	10.8

TABLA VI

Tiempos de Retención Corregidos en la Columna de Cinamato
de Colesterilo (CMC) al 15%

t'_R (minutos)

$T_{col.}$ ($^{\circ}C$)	160	180	188	217	225
$T_{col.}$ ($^{\circ}K$)	433	453	461	490	498
1	0	0	0	0	0
2	0	0.2	0	2.7	0.65
3	0.2	0.4	0.2	3.3	1.0
4	0.65	0.4	0.5	3.3	1.0
5	0.65	0.4	0.5	3.3	1.0
6	0.65	0.4	0.5	3.3	1.0
7	0.65	0.4	0.5	3.3	1.0
8	0.65	0.4	0.5	3.3	1.0
9	1.1	1.05	0.8	4.6	1.8
10	1.8	1.0	0.8	4.6	1.8
11	1.8	1.0	0.8	4.6	1.8
12	1.8	1.0	0.8	4.6	1.8
13	2.55	1.3	1.1	5.9	2.3

CMC y una columna capilar respectivamente.

La cantidad de muestra fue mantenida baja (menos de 0.5 μ l.) para eliminar los efectos de superposición y para asegurar las condiciones de dilución infinita en la cual los solutos obedecen la ley de Henry.

1. Volúmenes de Retención Específicos

Mediante la expresión derivada por Littlewood et al (19,20), los volúmenes de retención específicos (V_g^0) fueron calculados a partir de los tiempos de retención corregidos y de las condiciones de operación de las columnas empleadas.

$$V_g^0 = V_N \times \frac{273}{P.M. \cdot l_p \times T_{col.} (^{\circ}K)} \quad (1)$$

donde

V_N = volumen neto de la columna.

$P.M. \cdot l_p$ = peso molecular del líquido de partición en cuestión.

$T_{col.}$ = temperatura de la columna en grados Kelvin.

A su vez V_N queda expresado por la siguiente ecuación:

$$V_N = F_c \times t'_R \times j \quad (2)$$

donde

F_c = velocidad del flujo de gas acarreador corregida por un factor de temperatura y

tiene la expresión

$$F_c = \text{flujo del gas (ml./min.)} \times \frac{T_{\text{col. (}^{\circ}\text{K)}}}{T_{\text{ext. (}^{\circ}\text{K)}} \quad (3)$$

t'_r = tiempo de retención corregido

j = factor de corrección para las presiones⁽²¹⁾
que es dado por la ecuación

$$j = \frac{3 \left[\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^2 - 1 \right]}{2 \left[\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^3 - 1 \right]} \quad (4)$$

En el caso presente, el factor j tiene el valor de 0.4.

La resolución obtenida en la columna de CMC fue bastante pobre y de ella sólo se discutirán los aspectos analíticos y no se informan las propiedades termodinámicas de este líquido de partición.

A continuación se presentan las Tablas VII y VIII con los valores de V_g^0 obtenidos para las columnas de MC y BC respectivamente. Las cantidades de V_g^0 son determinantes para el cálculo de las entalpías molares parciales de solución ($\Delta H_2^{\text{soln.}}$) y las entropías molares parciales de solución ($\Delta S_2^{\text{soln.}}$) del soluto.

2. Coefficientes de Actividad de los Componentes de la Mezcla

Las presiones de vapor de los distintos componentes (p_j^0) fueron calculados directamente de las ecuaciones

TABLA VII

Volúmenes de Retención Específicos (Vg) en la Columna de
Miristato de Colesterilo al 15%

Vg (ml/g)

t_{col} (°C)	73	76	79	82	84	85.5	88	100	110
t_{col} (°K)	346	349	352	355	357	358.5	361	373	383
1	10.86	11.845	11.845	27.64	29.61	25.66	29.61	19.74	13.82
2	67.12	71.07	73.04	69.095	71.07	65.15	69.095	53.30	35.53
3	134.24	141.15	146.09	136.215	138.19	129.34	128.32	100.68	67.12
4	169.78	169.78	174.71	163.85	163.85	152.01	150.03	118.45	75.99
5	169.78	169.78	174.71	163.85	163.85	152.01	150.03	118.45	75.99
6	200.38	200.38	209.26	199.30	193.47	183.60	177.67	142.14	88.84
7	386.93	392.85	420.49	389.99	375.09	371.14	345.47	270.46	165.83
8	483.66	465.90	499.50	456.03	444.18	435.30	420.72	313.89	189.52
9	635.67	587.31	639.62	578.42	546.84	564.60	517.22	398.78	236.90
10	663.31	610.01	667.26	564.60	546.84	564.60	517.22	398.78	236.90
11	842.96	791.63	874.54	698.84	673.18	692.92	675.15	517.22	303.03
12	756.09	736.35	807.42	752.15	718.59	746.22	629.75	489.59	303.03
13	1372.03	1362.15	1249.63	1261.47	1218.04	1249.63	1115.39	842.96	473.79

TABLA VIII

Volúmenes de Retención Específicos (V_R^0) en la Columna de
Butirato de Colesterilo al 15%

V_R^0 (ml/g)

T_{col}	(°C)	105	108	110	118	122	126
	(°K)	378	381	383	391	395	399
1	3.77	3.77	3.77	1.88	0	0	
2	22.60	22.61	20.72	15.06	13.19	11.3	
3	48.96	47.08	45.19	33.90	30.125	26.37	
4	58.38	54.62	52.73	39.54	35.77	30.02	
5	58.38	54.62	52.73	39.54	35.77	30.02	
6	71.56	65.92	64.03	47.07	43.305	37.67	
7	139.35	126.185	122.41	92.265	82.84	73.45	
8	160.05	146.90	141.25	105.45	94.14	84.75	
9	203.375	184.57	178.91	131.81	118.62	105.47	
10	203.375	184.57	178.91	131.81	118.62	105.47	
11	261.75	237.30	216.58	163.82	146.86	131.84	
12	246.69	239.19	227.88	163.82	146.86	131.84	
13	435.0	373.79	357.82	259.85	226.365	203.405	

de Antoine (5,22,23,24) y aparecen en la Tabla IX.

La ecuación de Antoine para las presiones de vapor de los solutos está expresada así:

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + t} \quad (5)$$

donde

P= presión de vapor del soluto en cuestión, en mm. Hg.

t= temperatura en °C.

A, B y C= constantes de Antoine recopiladas de la literatura (23,24)

Los coeficientes de actividad a dilución infinita no corregidos para la no idealidad en la fase vapor (γ_p^∞), fueron calculados de la expresión desarrollada por Martire (3) y Purnell (20):

$$\gamma_p^\infty = \frac{1.704 \times 10^7}{M \times p_2^2 \times V_g^2} \quad (6)$$

donde

M= peso molecular de la fase líquida.

p_2^2 = presión de vapor del soluto puro, en mm. Hg.

V_g^2 = volumen de retención específico.

Los coeficientes de actividad fueron corregidos para las condiciones de no idealidad de la fase vapor (γ_f^∞) según la expresión: (3)

$$\ln \gamma_f^\infty = \ln \gamma_p^\infty - \frac{p_2^2 B_{22}}{RT} \quad (7)$$

TABLA IX

Presiones de Vapor del Sólido Puro a cada Temperatura

p_2^s (mm. Hg)

T_{col} (°C) (°K)	73	76	79	82	84
1	602.56	668.57	734.59	805.51	855.685
2	227.21	253.11	281.37	312.15	314.16
3	95.5	107.76	121.07	135.70	146.23
4	89.125	100.27	112.73	126.435	136.31
5	85.83	96.81	108.93	122.28	131.91
6	71.61	80.965	91.30	102.71	110.94
7	26.485	34.29	34.67	39.49	43.01
8	28.84	32.74	37.395	42.59	46.38
9	22.39	25.70	29.45	33.64	36.71
10	16.98	19.69	22.66	25.99	28.43
11	11.86	13.77	15.93	17.41	20.16
12	12.50	15.33	16.76	19.32	21.20
13	5.73	6.72	7.85	9.14	10.10

.....Continuación Tabla IX

p_2^0 (mm. Hg)

T_{col} (°C)	85.5	88	100	105	108
T_{col} (°K)	358.5	361	373	378	381
1	894.90	963.35	1350.49	1543.23	1659.585
2	351.47	381.94	556.32	645.93	704.94
3	154.56	169.31	256.95	302.90	331.13
4	144.13	157.97	240.41	283.73	312.61
5	139.53	153.035	233.62	276.06	304.38
6	117.47	129.06	198.51	235.25	260.02
7	45.81	50.82	81.69	98.47	109.65
8	49.40	54.81	88.14	106.28	117.49
9	39.16	43.55	70.81	85.96	95.50
10	30.39	33.90	59.89	68.04	75.53
11	21.60	24.20	40.66	49.86	56.23
12	22.705	25.42	42.61	52.20	58.88
13	10.87	12.27	21.36	26.56	30.20

.....Continuación Tabla IX

p_2 (mm. Hg)

T_{col} (°C)	110	118	122	126
T_{col} (°K)	383	391	395	399
1	1756.87	2218.35	2344.23	2591.36
2	746.59	932.25	1038.60	1153.63
3	355.26	453.92	512.86	573.43
4	333.16	426.47	478.63	573.03
5	324.53	416.17	469.205	527.51
6	277.34	357.19	407.38	454.58
7	118.00	155.78	177.82	202.92
8	127.41	168.34	192.75	219.48
9	103.23	137.25	158.49	179.89
10	82.52	110.26	125.89	144.54
11	60.74	82.24	95.50	109.65
12	63.54	85.90	100.00	114.815
13	32.79	43.34	52.48	61.66

Los valores para los coeficientes viriales fueron computados empleando la ecuación de los estados correspondientes de MacGlashan y Potter^(25,26,27) :

$$\frac{B_{22}}{V_c} = 0.43 - 0.886\left(\frac{T_c}{T}\right) - 0.694\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 - 0.0375(n-1)\left(\frac{T_c}{T}\right)^{4.5} \quad (8)$$

donde

V_c y T_c = volumen crítico del soluto y la temperatura crítica, respectivamente.

n = número efectivo de carbonos del soluto.

Las constantes críticas de los distintos componentes que aparecen en la Tabla X fueron obtenidas de la literatura^(23,24). El número efectivo de carbonos, n , para los hidrocarburos puros, fue tomado como el número de átomos de carbonos en la molécula^(5,27).

Los valores para los distintos coeficientes viriales se dan en la Tabla XI.

Los valores para γ_p^∞ y $\ln \gamma_f^\infty$ para cada componente en cada columna y a cada temperatura, se informan en las Tablas XII y XIII, XIV y XV respectivamente.

Entalpías y Entropías Molares Parciales en Exceso

De la Termodinámica de soluciones se tiene la expresión^(3,5,20,29)

$$\ln \gamma_f^\infty = \frac{G_2^e}{RT} = \frac{H_2^e}{RT} - \frac{S_2^e}{R} \quad (9)$$

TABLA X
Constantes Críticas

<u>Nº</u>	<u>Compuesto</u>	<u>n</u>	<u>Tc(°K)</u>	<u>Vc(cc/mol)</u>
1	Benceno	6	561.94	258.64
2	Tolueno	7	591.55	315.55
3	Etilbenceno	8	616.94	373.84
4	p-Xileno	8	616.00	379.18
5	m-Xileno	8	616.82	376.49
6	o-Xileno	8	630.10	368.65
7	Isobutil- benceno	10	650.00	489.85
8	1,2,4-tri- metilbenceno	9	648.90	429.29
9	1,2,3-tri- metilbenceno	9	664.30	429.29
10	N-butilben- ceno	10	650.30	497.11
11	Tert-amil- benceno	11	663.30	551.115
12	Sec-amil- benceno	11	658.40	551.115
13	1,4-diiso- propilben- ceno	12	674.60	583.74

TABLA XI

Segundos Coeficientes Viriales (B₂₂) Obtenidos para las
Columnas de Miristato de Colesterilo al 15%
y Butirato de Colesterilo al 15%

B₂₂ (-1)

<u>T_{col}</u> (<u>°C</u>)	<u>73</u>	<u>76</u>	<u>79</u>	<u>82</u>	<u>84</u>
	<u>346</u>	<u>349</u>	<u>352</u>	<u>355</u>	<u>357</u>
1	1164.42	1136.72	1110.60	1083.98	1066.89
2	1776.23	1688.19	1646.955	1617.80	1597.50
3	2580.64	2512.205	2441.175	2380.02	2335.61
4	2604.97	2531.03	2466.56	2402.04	2362.29
5	2597.78	2528.13	2458.48	2393.97	2351.18
6	2720.64	2646.91	2576.86	2602.67	2460.46
7	4624.18	4491.92	4364.56	4238.58	4156.38
8	3739.12	3653.26	3545.935	3450.57	3384.87
9	4069.67	3949.47	3836.90	3731.35	3660.25
10	4956.19	4812.03	4669.66	4538.17	4449.13
11	5968.575	5789.46	5616.18	5450.53	5351.33
12	5814.26	5637.91	5476.76	5314.045	5208.87
13	7156.65	6934.83	6726.73	6523.225	6391.82

.....Continuación de la Tabla XI.

$B_{22} (-1)$

T_{col}	(°C)	85.5	88	100	105	108
	(°K)	358.5	361	373	378	381
1	1055.25	1034.56	948.045	915.59	897.48	
2	1597.50	1565.13	1429.44	1372.64	1341.09	
3	2308.50	2257.99	2043.04	1962.52	1914.61	
4	2327.95	2278.87	2058.95	1976.80	1930.31	
5	2321.06	2270.235	2053.75	1976.57	1923.86	
6	2429.78	2377.79	2149.23	2143.135	2012.93	
7	4098.64	4004.52	3590.60	3433.85	3345.675	
8	3336.58	3262.60	2932.05	3285.595	2740.70	
9	3608.00	3528.76	3168.16	3032.31	2956.08	
10	4384.51	3996.76	3840.175	3675.30	3575.79	
11	5272.82	5141.90	4599.05	4400.60	4274.055	
12	5137.15	5015.15	4480.56	5136.91	4171.94	
13	6301.26	6146.78	5472.56	5177.77	5087.29	

.....Continuación de la Tabla XI

$B_{22} (-1)$

T_{col} (°C)	110	118	122	126
(°K)	383	391	395	399
1	881.96	822.745	811.73	795.32
2	1322.15	1246.42	1213.29	1175.42
3	1884.15	1772.00	1715.93	1671.065
4	1903.48	1789.73	1736.23	1648.68
5	1897.51	1861.68	1728.09	1679.145
6	1983.34	1861.68	1797.87	1751.68
7	3291.79	3076.26	2980.565	2882.24
8	2695.94	2524.225	2445.02	2372.405
9	2910.59	2719.55	2632.51	2549.67
10	3517.05	3290.87	3180.205	3080.27
11	4199.50	3921.18	3793.88	3666.42
12	4094.78	3824.74	3701.96	3577.59
13	4990.98	4652.41	4486.69	4337.19

TABLA XII

Coefficientes de Actividad (γ_p^∞) en la Columna de
Miristato de Colesterilo al 15%

$$\gamma_p^\infty$$

T_{col}	(°C)	73	76	79	82	84	85.5	88	100	110
	(°K)	346	349	352	355	357	358.5	361	373	383
1		4.36	3.60	3.28	1.28	1.21	1.24	1.00	1.07	1.18
2		1.87	1.59	1.39	1.32	1.28	1.25	1.08	0.96	1.08
3		2.23	1.88	1.61	1.54	1.41	1.46	1.31	1.10	1.20
4		1.89	1.68	1.45	1.38	1.28	1.30	1.20	1.00	1.11
5		1.96	1.74	1.50	1.42	1.32	1.35	1.24	1.03	1.14
6		1.99	1.76	1.49	1.39	1.33	1.32	1.245	1.01	1.16
7		2.785	2.12	1.96	1.85	1.77	1.68	1.63	1.29	1.46
8		2.05	1.87	1.53	1.47	1.39	1.33	1.29	1.03	1.18
9		2.005	1.89	1.515	1.467	1.42	1.29	1.27	1.01	1.17
10		2.53	2.38	1.89	1.945	1.84	1.66	1.63	1.28	1.45
11		2.855	2.62	2.05	2.35	2.10	1.91	1.75	1.36	1.55
12		3.02	2.53	2.11	1.96	1.87	1.68	1.78	1.37	1.48
13		3.63	3.12	2.91	2.475	2.32	2.10	2.085	1.585	1.84

TABLA XIII

Coefficientes de Actividad (γ_p^∞) en la Columna de Butirato
de Colesterilo al 15%

$$\gamma_p^\infty$$

T_{col} (°C)	105	108	110	118	122	126
T_{col} (°K)	378	381	383	391	395	399
1	6.41	5.96	5.63	8.945	indet.	indet.
2	2.56	2.34	2.37	2.655	2.72	2.81
3	2.52	2.39	2.33	2.42	2.415	2.46
4	2.25	2.185	2.14	2.21	2.18	2.17
5	2.315	2.24	2.18	2.27	2.22	2.36
6	2.22	2.18	2.115	2.22	2.115	2.17
7	2.72	2.70	2.58	2.60	2.53	2.50
8	2.19	2.16	2.07	2.10	2.06	2.01
9	2.13	2.12	2.04	2.06	1.98	1.97
10	2.70	2.65	2.54	2.57	2.50	2.45
11	2.73	2.67	2.59	2.65	2.54	2.46
12	3.03	2.77	2.83	2.77	2.66	2.58
13	3.23	3.30	3.15	3.17	3.12	2.97

TABLA XIV

Coefficientes de Actividad Corregidos para la no idealidad
($\ln \gamma_f^\infty$) en la Columna Miristato de Colesterilo al 15%

	<u>$\ln \gamma_f^\infty$</u>								
T_{col} (°C) (°K)	73	76	79	82	84	85.5	88	100	110
	346	349	352	355	357	358.5	361	373	383
1	1.50	1.32	1.23	0.29	0.23	0.245	0.04	0.12	0.153
2	0.65	0.48	0.35	0.30	0.27	0.245	0.10	0	0.12
3	0.81	0.64	0.49	0.445	0.355	0.40	0.29	0.12	0.21
4	0.65	0.53	0.38	0.33	0.26	0.275	0.20	0.02	0.13
5	0.68	0.565	0.42	0.36	0.29	0.31	0.23	0.05	0.16
6	0.70	0.575	0.41	0.34	0.30	0.29	0.23	0.03	0.17
7	1.03	0.76	0.68	0.62	0.58	0.53	0.50	0.33	0.40
8	0.725	0.635	0.43	0.39	0.34	0.29	0.26	0.04	0.18
9	0.70	0.645	0.42	0.39	0.36	0.26	0.25	0.02	0.17
10	0.93	0.87	0.69	0.67	0.62	0.52	0.49	0.26	0.39
11	1.05	0.96	0.72	0.85	0.745	0.655	0.565	0.31	0.45
12	1.11	0.93	0.75	0.675	0.635	0.525	0.59	0.32	0.40
13	1.29	1.14	1.07	0.91	0.84	0.74	0.74	0.465	0.62

TABLA XV

Coefficientes de Actividad Corregidos para la no idealidad
($\ln \gamma_f^0$) en la Columna de Butirato de Colesterilo al 15%

$$\ln \gamma_f^0$$

T_{col} (°C) (°K)	105	108	110	118	122	126
1	1.92	1.85	1.79	2.27	indet.	indet.
2	0.98	0.89	0.90	1.030	1.026	1.09
3	0.95	0.89	0.875	0.916	0.916	0.94
4	0.835	0.81	0.79	0.82	0.81	0.815
5	0.86	0.835	0.81	0.85	0.83	0.90
6	0.82	0.80	0.77	0.82	0.75	0.78
7	1.015	1.01	0.96	0.975	0.95	0.94
8	0.80	0.78	0.74	0.76	0.74	0.72
9	0.765	0.765	0.73	0.83	0.70	0.70
10	1.00	0.99	0.93	0.96	0.93	0.91
11	1.12	1.03	0.997	1.03	0.99	0.96
12	1.015	0.99	0.98	0.99	0.95	0.92
13	1.18	1.17	1.16	1.16	1.15	1.10

TABLA XVI

Propiedades Molares Parciales en Exceso de los Solutos en
la Columna de Miristato de Colesterilo al 15% (a)

<u>Componente</u>	<u>Esmética</u>		<u>Colestérica</u>		<u>Isotrópico</u>		
	<u>Nº</u>	<u>H₂^e</u>	<u>S₂^e</u>	<u>H₂^e</u>	<u>S₂^e</u>	<u>H₂^e</u>	<u>S₂^e</u>
1		10.73	28.06	3.18	8.395	-1.39	-3.95
2		11.92	33.18	3.38	8.92	60.13	2.21
3		12.72	35.14	3.58	9.22	1.12	2.63
4		10.73	29.71	3.775	10.00	1.02	2.49
5		10.33	28.50	3.58	9.38	1.02	2.43
6		11.525	31.905	3.18	8.29	0.91	2.18
7		13.91	38.22	5.17	13.31	1.355	2.82
8		11.72	32.395	5.96	16.015	1.17	2.84
9		11.13	30.71	7.15	19.35	1.18	2.88
10		9.54	26.49	8.74	23.29	1.54	3.39
11		13.11	35.76	11.72	31.335	1.62	3.455
12		14.31	39.14	8.54	22.71	2.53	5.91
13		8.66	22.50	9.935	26.17	1.71	3.385

(a) Entalpías en kcal/mol y entropías en cal/grado-mol.

donde

\bar{G}_2^e = energía libre molar parcial en exceso a dilución infinita del soluto.

\bar{H}_2^e = entalpía molar parcial en exceso a dilución infinita del soluto.

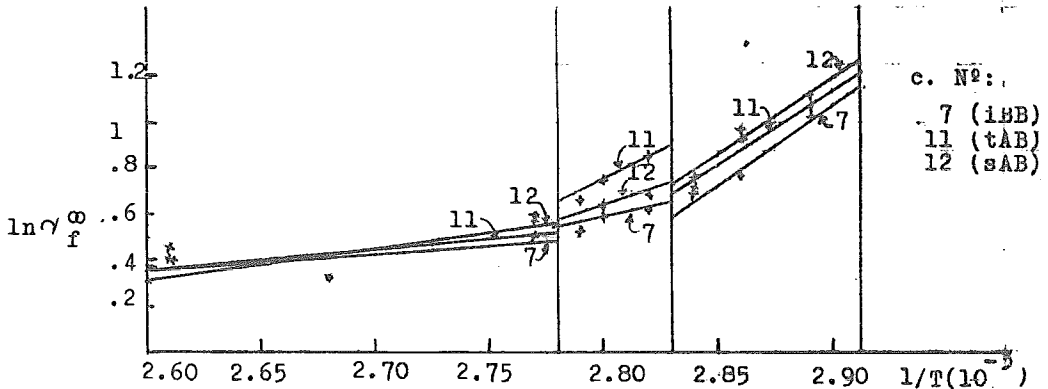
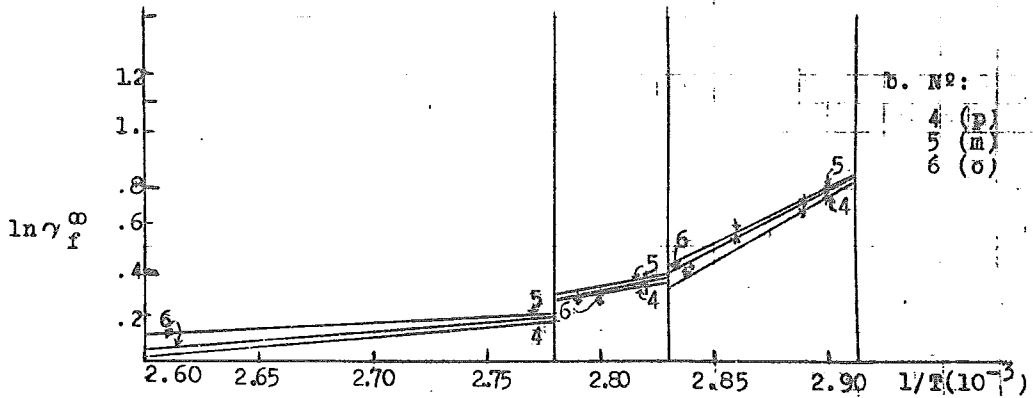
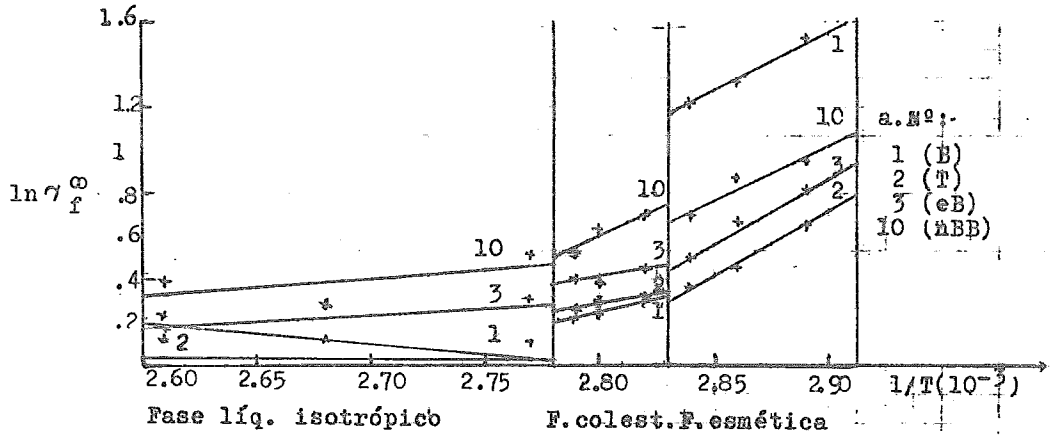
\bar{S}_2^e = entropía molar parcial en exceso a dilución infinita del soluto.

Con los resultados de γ_f^{∞} y utilizando el método de las gráficas lineales por mínimos cuadrados^(5,27), se determinaron \bar{H}_2^e y \bar{S}_2^e para cada componente en cada una de las fases que presentan el MC y BC. Los valores correspondientes para \bar{G}_2^e , \bar{H}_2^e y \bar{S}_2^e están listados en las Tablas XVI y XVII. Las Gráficas $\ln \gamma_f^{\infty}$ vs. $1/T$ (°K) se dan también a continuación (Gráficas I y II).

Los valores más o menos uniformes y las mejores curvas obtenidas por la técnica de mínimos cuadrados pueden ser generados de la ecuación (9) y de las propiedades en exceso tabuladas.

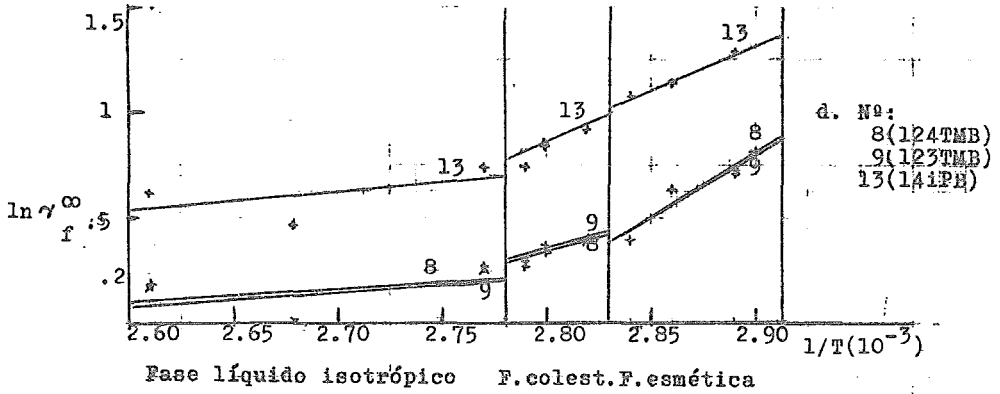
Entalpías y Entropías Molares Parciales de Solución

Para comparar el comportamiento de solución de una serie de moléculas de solutos, las entalpías ($\Delta \bar{H}_2^{\text{soln.}}$) y entropías ($\Delta \bar{S}_2^{\text{soln.}}$) son más significativas que las entalpías y entropías en exceso, debido a que la ausencia de interacciones soluto-soluto no se toma en cuenta en los términos que la forman⁽³⁾. El estado de referencia para $\Delta \bar{H}_2^{\text{soln.}}$ y $\Delta \bar{S}_2^{\text{soln.}}$ en una mezcla gaseosa ideal (solu-

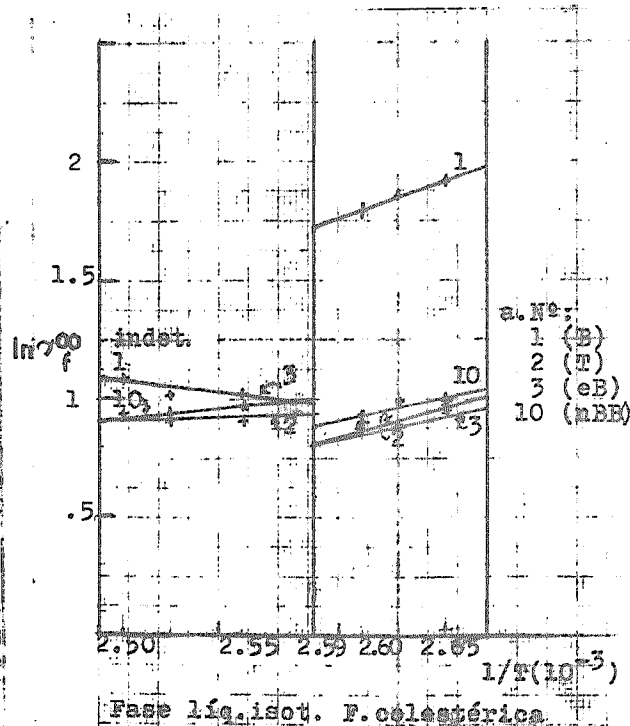
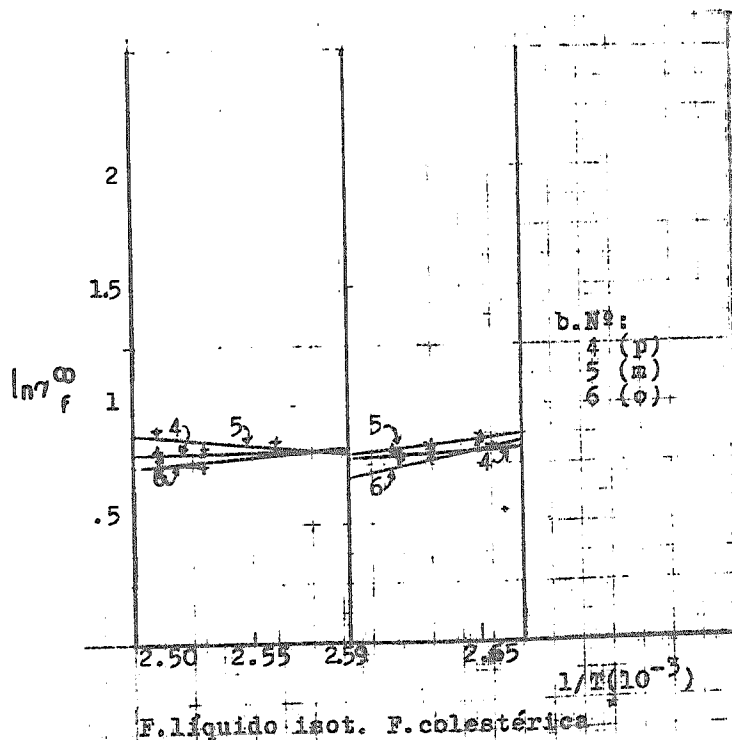


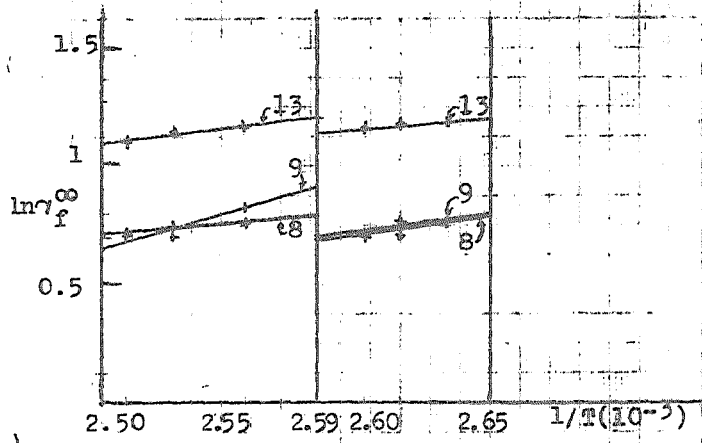
Gráfica I Homólogos del Benceno en MC.- Logaritmo natural del coeficiente de actividad del componente a dilución infinita ($\ln \gamma_f^\infty$) vs. temperatura recíproca en grados Kelvin ($10^3/T$). Gráficas de familias representativas de componentes (La temperatura de transición está indicada por las líneas verticales en medio de las gráficas. El número de la recta corresponde al número del componente).

.....Continuación Gráfica I

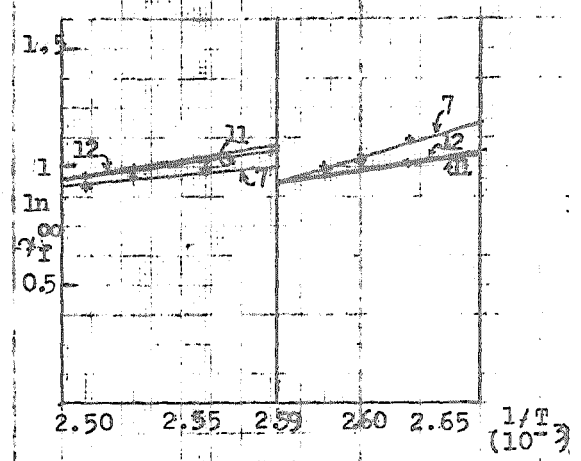


Gráfica II. Homólogos del Benceno en BC.
 Logaritmo natural del coeficiente de actividad del componente a dilución infinita ($\ln \gamma_f^\infty$) vs. temperatura recíproca en grados Kelvin ($1/T \cdot 10^3$).
 Gráficas de familias representativas de componentes. (La temperatura de transición está indicada por las líneas verticales en medio de las gráficas. El número de la recta corresponde al número del componente).





d. №: 8 (124TMB)
 9 (123TMB)
 13 (141PB)



e. №: 7 (1EB)
 11 (TAB)
 12 (SAB)

to más gas inerte acarreador) donde el soluto está a dilución infinita. Así, por ejemplo, $\Delta \bar{H}_2^{\text{soln.}}$ se refiere al calor absorbido o desprendido cuando un soluto a dilución infinita pasa de la mezcla gaseosa ideal a un líquido dado.

$\Delta \bar{H}_2^{\text{soln.}}$ y $\Delta \bar{S}_2^{\text{soln.}}$ se pueden obtener los valores molares parciales en exceso, ya que

$$\Delta \bar{H}_2^{\text{soln.}} = \bar{H}_2^e - \Delta \bar{H}_2^{\text{vap.}} - \Delta \bar{H}_2^{\text{ideal}} \quad (10)$$

y

$$\Delta \bar{S}_2^{\text{soln.}} = \bar{S}_2^e - \Delta \bar{S}_2^{\text{vap.}} \quad (11)$$

$$\Delta \bar{S}_2^{\text{soln.}} = \bar{S}_2^e - \frac{\Delta \bar{H}_2^{\text{vap.}}}{T} \quad (12)$$

donde $\Delta \bar{H}_2^{\text{vap.}}$ = entalpía molar de vaporización del soluto puro.

Alternativamente, $\Delta \bar{H}_2^{\text{soln.}}$ se puede calcular a partir de la pendiente de la curva obtenida de la relación V_g^0 vs. temperatura recíproca⁽²⁹⁾. Así mismo $\Delta \bar{S}_2^{\text{soln.}}$ puede determinarse de la siguiente manera:

$$\bar{G}_2^e = \Delta \bar{G}_2^{\text{soln.}} = \Delta \bar{H}_2^{\text{soln.}} - T \Delta \bar{S}_2^{\text{soln.}}$$

Los valores de $\Delta \bar{G}_2^{\text{soln.}}$, $\Delta \bar{H}_2^{\text{soln.}}$ y $\Delta \bar{S}_2^{\text{soln.}}$ se encuentran tabulados en las Tablas XVIII y XIX.

TABLA XVII

Propiedades Molares Parciales en Exceso de los Solutos en la Columna de Butirato de Colesterilo al 15%

<u>Componente</u>	<u>Colestérica</u>		<u>Isotrópico</u>	
	\bar{H}_2^e	\bar{S}_2^e	\bar{H}_2^e	\bar{S}_2^e
1	4.34	15.63	0	10.71
2	4.77	10.71	-2.15	3.34
3	4.35	9.65	0.86	0.33
4	1.475	2.26	0.23	-1.04
5	2.68	5.40	-1.68	-5.98
6	2.79	5.75	1.83	3.075
7	2.98	5.86	1.38	1.57
8	3.32	7.20	1.53	2.40
9	1.87	3.42	5.35	12.05
10	3.80	8.05	1.99	3.18
11	6.92	16.13	3.06	5.775
12	2.01	3.30	2.75	5.075
13	1.13	0.66	2.15	3.16

TABLA XVIII

Entalpías, Entropías y Energías Libres de Gibbs Molares Parciales de Solución en la Columna de Miristato de Colesterilo al 15%

<u>Compo- nente</u>	<u>Esmética</u>			<u>Colestérica</u>			<u>Isotrópico</u>		
	ΔH_{2}^{soln}	ΔS_{2}^{soln}	ΔG_{2}^{soln}	ΔH_{2}^{soln}	ΔS_{2}^{soln}	ΔG_{2}^{soln}	ΔH_{2}^{soln}	ΔS_{2}^{soln}	ΔG_{2}^{soln}
1	2.64	4.88	0.935	-4.91	-14.26	0.18	-9.48	4.88	0.08
2	2.84	7.165	0.34	-5.70	-16.505	0.19	-9.21	-23.91	0.05
3	2.62	6.21	0.45	-6.52	-19.05	0.28	-8.98	-24.53	0.15
4	0.60	0.69	0.36	-6.355	-18.36	0.20	-9.11	-24.76	0.085
5	0.14	-0.70	0.39	-6.61	-19.16	0.22	-9.17	-24.99	0.10
6	1.145	1.19	0.39	-7.20	-20.79	0.22	-9.47	-25.73	0.11
7	2.39	5.21	0.57	-6.35	-18.96	0.41	-10.16	-28.15	0.30
8	0.26	-0.44	0.41	-5.50	-16.08	0.24	-10.29	-27.96	0.11
9	-0.60	-2.89	0.41	-4.58	-13.58	0.24	-10.55	-28.64	0.11
10	-2.60	-8.30	0.57	-3.40	-10.72	0.43	-10.60	-29.25	0.28
11	0.50	0.63	0.63	-0.89	-4.54	0.53	-10.99	-30.44	0.325
12	1.75	3.16	0.64	-4.02	-12.46	0.43	-10.03	-27.845	0.32
13	-4.71	-15.80	0.81	-3.435	-11.27	0.59	-11.66	-32.55	0.45

TABLA XIX

Entalpías, Entropías y Energías Libres de Gibbs Molares Parciales de Solución en la Columna de Butirato de Colesterilo al 15%

<u>Compuesto</u>	<u>Colestérica</u>			<u>Isotrópico</u>		
	ΔH_2^{soln}	ΔS_2^{soln}	ΔG_2^{soln}	ΔH_2^{soln}	ΔS_2^{soln}	ΔG_2^{soln}
1	-0.75	-5.66	1.40	0	0	0.59
2	-4.31	-13.17	0.70	-6.93	-21.29	0.825
3	-5.75	-16.91	0.685	-9.24	-25.22	0.73
4	-8.655	-24.38	0.615	-9.90	-24.585	0.64
5	-7.51	-21.41	0.65	-8.51	-19.81	0.75
6	-7.59	-21.555	0.61	-8.55	-23.19	0.62
7	-8.54	-21.45	0.75	-10.14	-27.58	0.75
8	-8.14	-22.94	0.58	-9.93	-28.99	0.58
9	-9.86	-27.42	0.57	-6.38	-17.62	0.58
10	-8.34	-23.89	0.74	-10.16	-30.72	0.73
11	-5.69	-17.03	0.79	-9.55	-26.125	0.78
12	-10.55	-29.72	0.75	-9.81	-28.74	0.75
13	-12.24	-34.495	0.89	-11.22	-30.66	0.89

DISCUSSION

D I S C U S I O N

SEPARACION ANALITICA

Para comparar de una manera lo más representativa posible los resultados obtenidos en las separaciones llevadas a cabo en los cristales líquidos utilizados como líquidos de partición, se elaboraron las Gráficas III, IV y V en las que se relacionan los tiempos de retención con el orden de aparición de los componentes para cada fase de cada uno de los cristales líquidos empleados.

En dichas gráficas se puede observar que los isómeros meta y para xilenos (m y p) no logran separarse en ninguno de los cristales líquidos en estudio, sin embargo, lograron separarse del orto xileno (o).

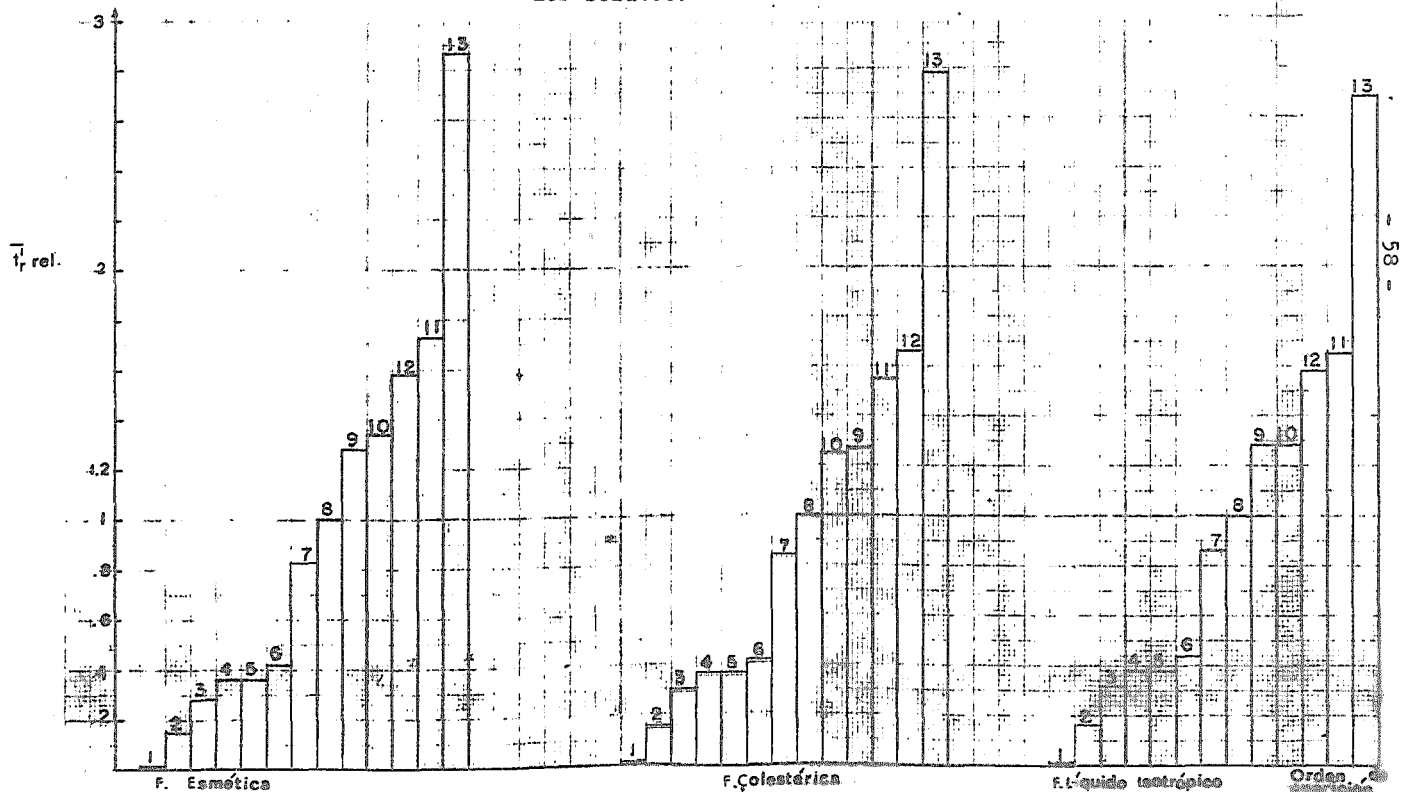
A. Separaciones Obtenidas en el Miristato de Colesterilo

En la Gráfica III se pueden observar los datos obtenidos para las fases esmética, colestérica y líquido isotrópico del MC.

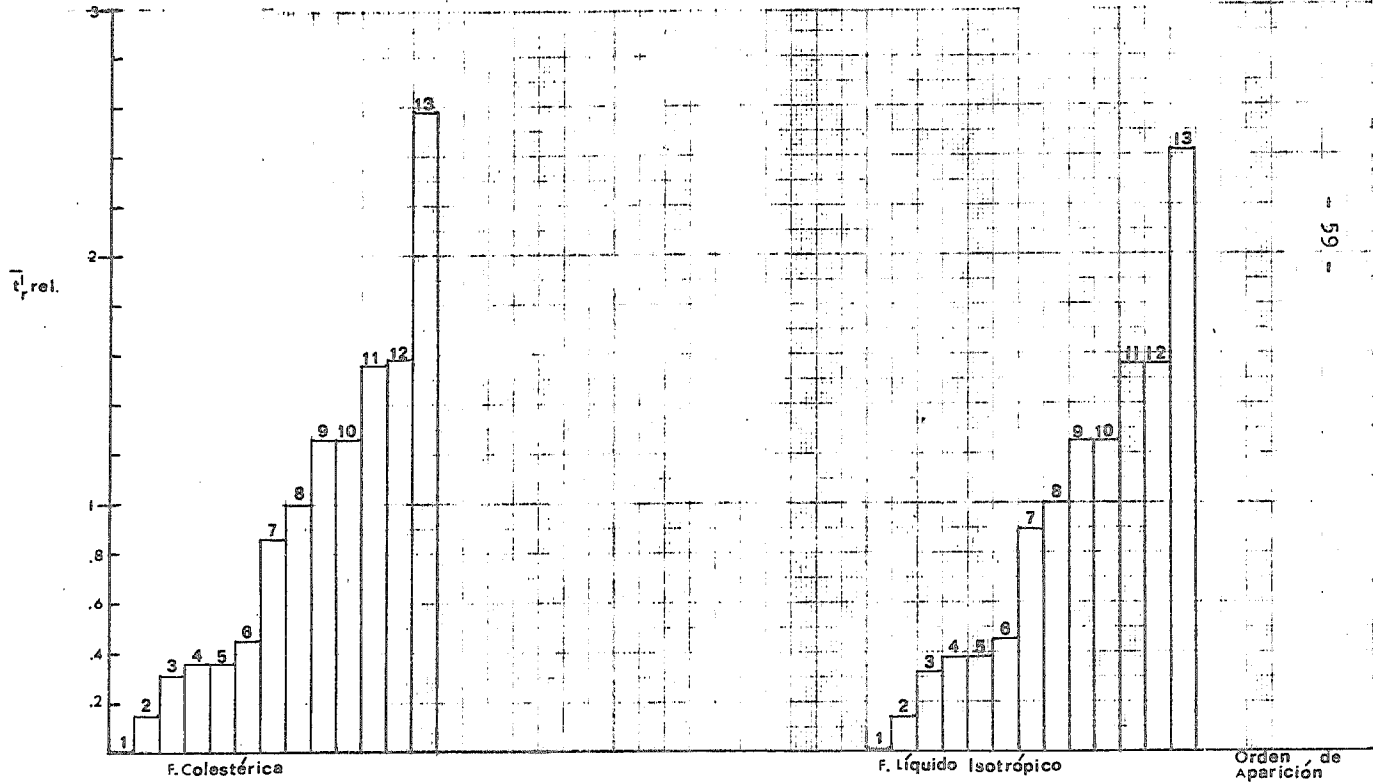
a) Fase Esmética:

En la fase esmética se logró la separación de la mayoría de los compuestos de la mezcla, menos la del m y p. Se puede decir que en esta fase los resultados obtenidos son bastante aceptables.

Gráfica III. Separación Analítica de Homólogos del Benceno en la Columna de Miristato de Colesterilo (MC).
 Tiempo de retención corregido relativo al compuesto 124TMB (Nº8) vs. orden de aparición de los solutos.

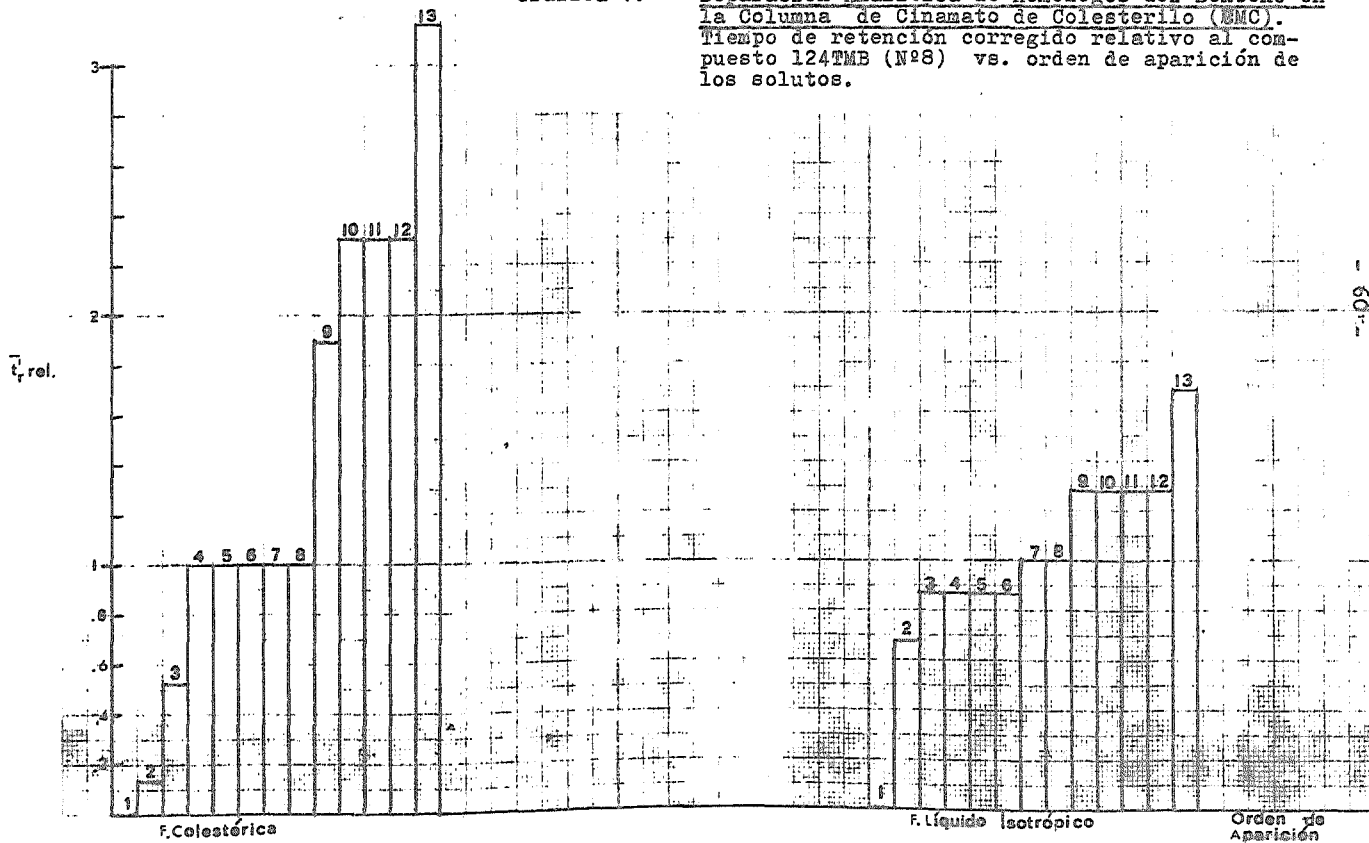


Gráfica IV. Separación Analítica de Homólogos del Benceno en la Columna de Butirato de Colesterilo (BC).
 Tiempo de retención corregido relativo al compuesto 124TMB (Nº8) vs. orden de aparición de los solutos.



Gráfica V.

Separación Analítica de Homólogos del Benceno en la Columna de Cinamato de Colesterilo (CNC).
 Tiempo de retención corregido relativo al compuesto 124TMB (Nº8) vs. orden de aparición de los solutos.



b) Fase Colestérica:

En la fase colestérica se observa además de la no separación del m y p, el cambio en el orden de aparición de los compuestos 1,2,3-trimetil y 1,2,4-trimetilbenceno (123TMB y 124TMB respectivamente). También ocurre el cambio de aparición con los compuestos tert y sec-amilbenceno (tAB y sAB respectivamente), eluyendo el compuesto tAB primero que el sAB. En las fases esmética y líquido isotrópico aparece primero el compuesto sAB y luego el tAB.

c) Fase Líquido Isotrópico:

En la fase líquido isotrópico se observa que además del m y p, los compuestos 123TMB y 124TMB no logran separarse.

En términos generales, puede decirse que el MC se puede utilizar con fines analíticos para la separación de compuestos aromáticos homólogos del benceno con resultados bastante aceptables.

B. Separaciones Obtenidas en el Butirato de Colesterilo

En la Gráfica IV aparecen las separaciones obtenidas empleando el BC como fase estacionaria. Este compuesto solamente presenta la mesofase colestérica y la fa-

se líquido isotrópico.

a) Fase Colestérica:

En la fase colestérica no se separan el m del p, ni el 123TMB del N-butilbenceno (nBB). Los compuestos TAB SAB logran separarse en esta fase.

b) Fase líquido Isotrópico:

En la fase líquido isotrópico se observa una separación más pobre en comparación a la obtenida en la fase colestérica. se puede notar que aquí no logran separarse los compuestos m,p, 123TMB, nBB, TAB y SAB.

En este líquido de partición la resolución de la mezcla en estudio es muy inferior a la obtenida con el MC.

C. Separaciones Obtenidas en el Cinamato de Colesterilo

En la Gráfica V aparecen los resultados de las separaciones obtenidas con el cinamato de colesterilo (CMC). Este cristal líquido presenta solamente la fase colestérica como mesofase y la fase líquido isotrópico. En la gráfica mencionada se puede observar la pobrísima separación que se obtiene en ambas fases.

a) Fase Colestérica:

En la fase colestérica eluyen juntos los compuestos p,m,o, iBB, 124TMB que logran separarse del compuesto 123TMB.

Posteriormente emergen juntos los compuestos nBB, tAB y sAB.

b) Fase Líquido Isotrópico:

En esta fase ofrece una separación que como se puede observar, es también muy pobre.

D. Conclusiones

De las tres columnas que usaron cristales líquidos como fases líquidas estacionarias para la separación de homólogos del benceno, se puede concluir que la que dió mejores resultados fue la columna de miristato de colesterilo (MC) siguiéndole en orden la de butirato de colesterilo (BC). La columna de cinamato de colesterilo (CmC) dió resultados muy pobres.

Comparando las tres columnas se puede observar que los compuestos: benceno (B), tolueno (T), etilbenceno (eB) y 1,4-diisopropilbenceno (14iPB) siempre logran separarse.

Debe anotarse el hecho que para las columnas de MC y BC se obtuvieron separaciones comparables a las obtenidas empleando columnas capilares.

INTERPRETACION TERMODINAMICA

Los términos correspondientes a la energía libre de los dos factores aditivos contribuyentes al ΔH_2^{soln} actúan en direcciones opuestas influenciando la magnitud de γ_f^{O} .

Por lo tanto, cuando se examina una variedad de solutos, no se debe esperar correlación directa entre $\Delta H_2^{\text{soln.}}$ y el γ_f^∞ . Sin embargo, cuando se consideran series homólogas de solutos, se encuentra que existe una relación lineal entre $\Delta H_2^{\text{soln.}}$ y $\Delta S_2^{\text{soln.}}$ en las mesofases estudiadas. Correlaciones similares para series de solutos en varios disolventes han sido encontradas durante los pasados treinta años, y su estudio indica que tales correlaciones son más aproximadas entre más parecidas son las moléculas de los solutos; ésto explica las correlaciones halladas para las distintas series homólogas.

Antes de proceder a una comparación general de las resoluciones obtenidas, pueden ponerse de manifiesto las siguientes observaciones concernientes a los valores relativos de $\Delta H_2^{\text{soln.}}$ y γ_f^∞ en MC y BC.

- a) Los valores de γ_f^∞ en MC son mucho más pequeños que aquellos de la fase correspondiente en el BC. De acuerdo a la ecuación (27)

$$\gamma_f^\infty = \left(\frac{1}{Z_s} \right)_{\text{trans}} \cdot \left(\frac{Q_g}{Q_s} \right)_{\text{rot}} \left(\frac{Q_g}{Q_s} \right)_{\text{vibr}} \cdot e^{-1}$$

en donde

Z_{trans} es la función de partición molecular configuracional del soluto (o sea, la contribución de la energía potencial a la función de partición translacional).

Q_{rot} y Q_{vibr} son respectivamente, las funciones de partición rotacional y vibracional molecular del soluto.

El hecho anterior podría deberse a las siguientes razones: Que el MC interacciona más fuertemente con el soluto y/o que los solutos llevan a cabo menores pérdidas del movimiento rotacional y vibracional con el MC.

- b) Los valores de $\Delta H_2^{\text{soln.}}$ en la fase colestérica del MC son mucho más pequeños (menos negativos) que aquellos con el MC isotrópico, mientras que para el BC los valores en la fase colestérica son ligeramente más pequeños que los valores en la fase isotrópica. Esto parece sugerir que hay una gran diferencia en el comportamiento del disolvente entre las fases colestérica y líquido isotrópico para el MC.

De una manera general se puede observar que los compuestos en los diferentes disolventes utilizados se separan en su mayoría de acuerdo con el orden de sus presiones de vapor, de una manera similar a los procesos de destilación. Así el benceno emerge primero que el tolueno y que el etilbenceno. Sin embargo, la secuencia no se cumple para los compuestos iBB y l24TMB, tAB y sAB, l24TMB y nBB en todos los casos. El orden de presiones de vapor para estos compuestos es: l24TMB > iBB, l23TMB > nBB y sAB > tAB.

a) Miristato de Colesterilo:

En la separación obtenida en la fase esmética del MC se observa que el compuesto iBB emerge primero que el 124TMB, el nBB primero que el 123TMB y el TAB primero que el sAB. Aquí la variación es más notable para el iBB y el 124TMB.

En la fase colestérica en cambio, se nota que el compuesto iBB eluye primero que el 124TMB, el nBB primero que el 123TMB y el TAB primero que el sAB. Esto nos indica que pueden haber ciertos tipos de interacciones en estas mesofases, diferentes a las que se pueden atribuir estos fenómenos.

En general, los $\Delta H_2^{\text{soln.}}$ son en su gran mayoría todos positivos en la fase esmética, mientras que son negativos para la fase colestérica y mucho más negativos para la fase líquido isotrópico. Esto indica que la solución en la fase colestérica es más fácil de llevar a cabo que en la fase esmética y mucho más fácil en la fase líquido isotrópico.

Lo anterior parece obvio, puesto que la fase esmética está caracterizada por el orden de sus moléculas (ver fig. la.). Esto también se puede ver termodinámicamente con los valores de $\Delta H_2^{\text{soln.}}$ que varían de -15 a + 7.165 cal/°mol en la fase esmética (valores en su mayoría positivos), en comparación con los valores obtenidos para la fase colestérica (aprox. de -10 a -20 cal/°mol) y líquido isotrópico (-25 a -30 cal/°mol), o sea, que la disolución en la fa-

se líquido isotrópico se lleva a cabo con mayor facilidad que en la fase colestérica, la que a su vez, presenta mayor desorden en su arreglo molecular que la esmética, por lo que la disolución es más favorable en la fase colestérica.

Podemos decir, de acuerdo a lo expuesto anteriormente, que el 124TMB tiende a disolverse siempre más fácilmente en todas las mesofases dadas, a pesar de que tiene la presión de vapor mayor a la del siobutilbenceno (iBB). Esto explicaría el por qué es más retenido en el disolvente y eluye después que el iBB.

El 123TMB y el nBB se separan en la fase esmética según el orden de presiones de vapor. El compuesto 123TMB tiende a disolverse menos en esta fase, notándose menor interacción entre este soluto y el cristal líquido en esta fase que es la más ordenada. El compuesto 123TMB presenta una entropía de solución para esta fase de $-2.89 \text{ cal/}^{\circ}\text{mol}$, mientras que el nBB tiene una entropía mucho más negativa, de $-8.30 \text{ cal/}^{\circ}\text{mol}$.

El compuesto 123TMB presenta una entalpía de solución menor a la del nBB demostrándose que éste se disuelve más fácilmente en esta fase. Sin embargo, en la fase colestérica se observa un valor de entalpía de solución menor para el nBB (-3.4 kcal./mol) que para el 123TMB (-4.58 kcal/mol). La entropía es menos negativa para el nBB que para el 123TMB,

lo que nos indica que en la fase colestérica el compuesto 123TMB se disuelve más fácilmente que el nBB.

Los compuestos tert y sec-amilbenceno (tAB y sAB) en la fase esmética tienden a separarse según el orden de las presiones de vapor. Se disuelve más el compuesto tAB por lo que es retenido más que el sAB. El compuesto tAB exhibe en la fase esmética una entalpía de solución de 0.50kcal/mol y una entropía de 0.63 cal/°mol, y el sAB presenta una entalpía de solución de 1.75 kcal/mol y una entropía de solución de 3.16 cal/°mol.

En la fase colestérica el sAB exhibe valores de $H_2^{\text{soln.}}$ y $S_2^{\text{soln.}}$ más negativos (-4.02 kcal/mol y -12.46 cal/°mol) que el tAB (-0.89 kcal/mol y -4.54 cal/°mol), indicando así que en esta fase el sAB tiene más interacciones con el cristal líquido pudiendo disolverse más fácilmente que el tAB y por lo tanto, es más retenido que el sAB.

En la fase líquido isotrópico, los compuestos iBB y el 124TMB se comportan de la manera que se indicó anteriormente.

Los compuestos 123TMB y nBB no logran separarse en esta fase sugiriéndose que ambos tienen interacciones parecidas y se disuelven ambos con igual facilidad. Esto se puede observar con las propiedades termodinámicas de solución presentadas por ambos compuestos en esta fase; tenien-

do entalpías casi iguales (-10.55 y -10.60 kcal/mol) y lo mismo las entropías (-28.64 y -29.25 cal/°mol).

En la fase líquido isotrópico los compuestos TAB y SAB se separan en el mismo orden que en la fase esmética. El compuesto TAB parece tener mayor interacción con el disolvente que el SAB por lo que es mayormente retenido y eluye después que el SAB.

b) Butirato de Colesterilo:

En el butirato de colesterilo se encuentran otras series de separaciones semejantes a las obtenidas en el miristato de colesterilo. Este cristal líquido presenta solamente la mesofase colestérica además del líquido isotrópico. Se puede observar que la separación en la fase colestérica es semejante a la obtenida en la misma fase con el miristato de colesterilo, con la excepción de la no separación de los compuestos 123'TMB y nBB. Esto puede indicarnos que las dos mesofases se comportan análogamente por el mismo arreglo de sus moléculas e interacciones.

Se observa el mismo orden de salida de los compuestos iBB y 124TMB para esta misma fase. Los valores de entalpía de solución son más negativos para el compuesto iBB (-8.54 kcal/mol) que el 124TMB (-8.14 kcal/mol) en esta mesofase, pero los valores de entropía son más negativas para el 124TMB (-22.94 cal/°mol) que los del iBB (-21.45 cal/°mol)

Para los compuestos TAB y SAB se nota que el TAB eluye primero que el SAB. Según los valores de entalpía se nota que los del SAB son más negativos (-10.55 kcal/mol) que los del TAB (-5.69 kcal/mol), siendo más fácil la disolución del SAB que el TAB por lo que está más retenido.

En la fase líquido isotrópico se nota que los compuestos siguen en general el mismo orden en la separación, sólo que no logran separarse los compuestos 123TMB y nBB, TAB y SAB.

De los valores de $\Delta H_2^{\text{soln.}}$ se puede concluir que el nBB tiene el valor más negativos que el 123TMB (igual sucede con la entropía) (-10.16 y -6.38 kcal/mol para las entalpías ; -30.72 y -17.62 cal/°mol para las entropías) por lo que este compuesto puede disolverse más fácilmente al tener mayor interacción con el disolvente. Sin embargo, parece ser que el tipo de interacciones y las presiones de vapor se compensan de tal modo que los compuestos 123TMB y nBB no logran separarse.

Los compuestos TAB y SAB no logran separarse en esta mesofase lo cual está de acuerdo con sus propiedades termodinámicas que resultan ser muy semejantes (-9.55 y -9.81 kcal/mol para $\Delta H_2^{\text{soln.}}$; -26.125 y -28.74 cal/°mol para $\Delta S_2^{\text{soln.}}$ respectivamente). Esto indicaría que el compuesto TAB tiene mayores interacciones con el disolvente, de modo que se disuelve con mayor facilidad que antes, eluyéndose junto con el SAB.

Se podría concluir en forma general, que las mesofases semejantes se comportan de manera análoga para la separación de los compuestos de esta mezcla. Este es el caso de las fases colestéricas que presentan en común el miristato de colesterilo (MC) y el butirato de colesterilo (BC). Sin embargo, en el caso del cinamato de colesterilo (CMC) se encontró una resolución tan pobre que se decidió no obtener sus propiedades termodinámicas.

Quizás la razón de la pobrísima separación obtenida con este cristal líquido se deba a las altas temperaturas en que se presentan las mesofases y que anulen cualquier tipo de interacciones. Podría también deberse a fenómenos que ignoramos pero el hecho práctico es que no es conveniente su empleo para la separación analítica de los compuestos homólogos del benceno utilizados en este estudio.

CONCLUSIONES

C O N C L U S I O N E S

Con todos los datos obtenidos de las experiencias cromatográficas en fase vapor que se llevaron a cabo, se puede observar que las propiedades que presentan los cristales líquidos empleados como fases líquidas estacionarias nos permiten resolver analíticamente los compuestos homólogos del benceno que se utilizaron en el presente estudio.

Las separaciones fueron llevadas a cabo con el empleo de columnas analíticas empacadas por lo que consideramos que se logró obtener el propósito de la investigación, con métodos menos costosos y con técnicas de trabajo usuales.

A pesar de utilizar diferentes cristales líquidos a las distintas temperaturas en que se presentan sus mesofases, se pudo observar que no todos los cristales líquidos pueden lograr las separaciones de los compuestos que se utilizaron en la presente investigación. Tal es el caso del cinamato de colesterilo (CMC) con el cual se obtuvieron separaciones de muy pobre calidad.

De los otros cristales líquidos empleados, el más eficiente fue el miristato de colesterilo. En la fase esméctica que presenta este cristal líquido se lograron separar la mayoría de los compuestos, con la única excepción de los isómeros meta y para xilenos, los cuales no lograron separarse en ninguna de las mesofases de ninguno de los cris-

tales líquidos que se investigaron.

Con el butirato de colesterilo se obtuvieron separaciones bastante aceptables, ya que en la fase colestérica que presenta, de los trece compuestos de la mezcla, nueve lograron separarse (los compuestos meta y para xilenos, 1,2,3-trimetilbenceno y el n-butilbenceno no lograron separarse en esta mesofase).

Las propiedades termodinámicas obtenidas para cada soluto nos permitieron dar posibles explicaciones para las separaciones obtenidas.

Los $\Delta H_2^{\text{soln.}}$ y $\Delta S_2^{\text{soln.}}$ son diferentes de acuerdo con cada cristal líquido y con cada mesofase; son útiles para expresar de una manera sencilla las diferentes solubilidades de los compuestos. Se piensa que los compuestos en su mayoría deberían ser eluidos según el orden presentado por sus presiones de vapor, emergiendo primero el de mayor presión de vapor y así consecutivamente. Esto se cumplió en la mayoría de los casos, sin embargo, no siempre sucedió así. Los $\Delta H_2^{\text{soln.}}$ y $\Delta S_2^{\text{soln.}}$ obtenidos son diferentes e implican interacciones que no son tan importantes de modo que impidan que los compuestos no sean eluidos en el orden observado. Estas propiedades termodinámicas de solución parecen indicar efectos compensativos.

La naturaleza de las interacciones soluto-disolvente, etc., no se intentaron investigar en este trabajo

ya que esto implica tener que profundizar intensamente en campos avanzados de la Termodinámica y no era éste el propósito del presente estudio. Además no se cuenta aquí con datos experimentales suficientes para llevar a cabo la investigación necesaria para elucidar la naturaleza de las interacciones a nivel termodinámico. Queda propuesto a los fisicoquímicos la explicación posterior correspondiente a la naturaleza y motivo de las diferentes interacciones que ocurren entre los solutos-solutos, solutos-disolventes, etc. empleando los distintos cristales líquidos como fases estacionarias en el sistema cromatográfico gas-líquido.

L I T E R A T U R A C O N S U L T A D A

- (1) M.J. Dewar y J.P. Schroeder
J. Am.Chem.Soc., 86, 5235 (1964)
- (2) E. Grushka y J.F. Solsky
Anal. Chem., 45, 1836, (1973)
- (3) D.E. Martire, P.A.Blasco, P.F. Carone, L.C.Chow y
H. Vicini
J. Phys. Chem., 72, 3489 (1968)
- (4) L.C. Chow y D.E. Martire
J. Phys. Chem., 73, 1127 (1969)
- (5) W.L. Zielinsky Jr., D.H. Freeman, D.E. Martire, y
L.C. Chow.
Anal. Chem., 42,176 (1970)
- (6) C.M. Ellis
Liquid Crystals. Goldsmith's College, London SE₁₄,
80 (1969).
- (7) M. Tobías
New Scientist, p. 652, . (1972)
- (8) J. Téllez, A. López y A. Manjarréz
Determinación de Compuestos Aromáticos en Mezclas
Multicomponentes. IMP, 1974.
- (9) *ibid.*
Constituyentes de la Fracción denominada "Aromáticos
Pesados de la Refinería de Minatitlán. Informe de tra-
bajo de la Rama de Refinación y Petroquímica del IMP .
1974.
- (10) E.S. Watson, M.J. O'Neill, J.Justin y N.Brenner
Anal. Chem., 36,1233 (1964).
- (11) E.M.Barral,II, R.S. Porter, y J.F. Johnson
J. Phys. Chem., 70,385 (1966)

- (12) E.M. Barral, II, R.S. Porter y J.F. Johnson
J. Phys. Chem., 71, 897 (1967)
- (13) ibid. p. 1224 (1967)
- (14) R.D. Vold
J. Am. Chem. Soc., 63, 2915, (1941).
- (15) H. McNair y E.J. Bonelli
Basic Gas Chromatography. Varian Aerograph, 5th. ed.,
p.23, 1969 .
- (16) G.W. Gray
J. Chem. Soc., 3733 (1956)
- (17) The Aldrich Co.
The Aldrich Handbook of Organic Chemicals. Aldrich Co.
1972
- (18) J.M. Schnur y D.E. Martire
Anal. Chem., 43, 1201 (1971)
- (19) Littlewood, Philips y Price
J. Chem. Soc., 1480 (1955)
- (20) H. Purnell
Gas Chromatography. John Wiley & Sons, Inc., New
York, N.Y., London. p.207, 1962
- (21) H. Willard, L. Merrit y J. Dean
Métodos Instrumentales de Análisis. C.E.C.S.A. Tra-
ducción de la 4ª ed. en inglés. México, D.F., p.629, 1971
- (22) ibid 15, p.35
- (23) N.A. Lange
Lange's Handbook of Chemistry. John A. Dean. McGraw
Hill Book Co. 11th. ed. 1973
- (24) R.R. Dreisbach
Physical Properties of Chemical Compounds . Advances

in Chemistry Series, Nº15. American Chemical Society, Washington, D.C. 1955.

- (25) M.L. McGlashan y D.J.B. Potter
Proc. Roy. Soc., Ser.A, 267, 478, (1962)

- (26) E.A. Guggenheim y C.J. Wornald
J. Chem. Phys., 42, 3775, (1965)

- (27) L.C. Chow y D.E. Martire
J. Phys. Chem., 75, 2005, (1971)

- (28) H.T. Peterson y D.E. Martire
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 25, p. 89-103, (1974)

- (29) ibid 20, p.214.



LISTA DE TABLAS

<u>Número</u>	<u>UNIVERSIDAD NACIONAL DE MEXICO</u>	<u>Pág.</u>
I	Componentes Aromáticos Empleados.....	10
II	Temperaturas de Trabajo ($^{\circ}\text{C}$) para cada Mesofase en cada Cristal Líquido utilizado...	13
III	Determinación de las Temperaturas de Transición de los Cristales Líquidos Puros y Soportados por Calorimetría Diferencial.....	18
IV	Tiempos de Retención Corregidos en la Columna de Miristato de Colesterilo (MC) al 15%.....	26
V	Tiempos de Retención Corregidos en la Columna de Butirato de Colesterilo (BC) al 15%.....	27
VI	Tiempos de Retención Corregidos en la Columna de Cinamato de Colesterilo (CMC) al 15%.....	28
VII	Volúmenes de Retención Específicos (V_R) en la Columna de Miristato de Colesterilo al 15%.....	31
VIII	Volúmenes de Retención Específicos (V_R) en la Columna de Butirato de Colesterilo al 15%.....	32
IX	Presiones de Vapor del Solute Puro a cada Temperatura.....	34
X	Constatnes Críticas.....	38
XI	Segundos Coeficientes Viriales (B_{22}) Obtenidos para las Columnas de Miristato de Colesterilo al 15% y Butirato de Colesterilo al 15%.....	39
XII	Coeficientes de Actividad (γ_D^{∞}) en la Columna de Miristato de Colesterilo al 15%.....	42

<u>Número</u>		<u>Pág.</u>
XIII	Coeficientes de Actividad (γ_p^∞) en la Columna de Butirato de Colesterilo al 15%...	43
XIV	Coeficientes de Actividad Corregidos para la no idealidad ($\ln \gamma_p^\infty$) en la Columna Miristato de Colesterilo al 15%.....	44
XV	Coeficientes de Actividad Corregidos para la no idealidad ($\ln \gamma_p^\infty$) en la Columna de Butirato de Colesterilo al 15%.....	45
XVI	Propiedades Molares Parciales en Exceso de los Solutos en la Columna de Miristato de Colesterilo al 15%.....	46
XVII	Propiedades Molares Parciales en Exceso de los Solutos en la Columna de Butirato de Colesterilo al 15%.....	53
XVIII	Entalpías, Entropías y Energías Libres de Gibbs Molares Parciales de Solución en la Columna de Miristato de Colesterilo al 15%.....	54
XIX	Entalpías, Entropías y Energías Libres de Gibbs Molares Parciales de Solución en la Columna de Butirato de Colesterilo al 15%.....	55

LISTA DE ILUSTRACIONES

<u>Fig. N°</u>		<u>Pág.</u>
1	Esquema de las distintas mesofase que presentan los cristales líquidos.....	6
2	(a) Cromatograma Representativo de la separación de la Mezcla en la Fase Es-mética en la Columna de Miristato de Colesterilo al 15%.....	19
	(b) Cromatograma Obtenido de la separación de la Mezcla en la Fase Colestérica en la Col. Miristato de Colesterilo al 15%.....	20
	(c) Cromatograma Obtenido de la separación de la Mezcla en la Fase Líquido Isotrópico en la Col. Miristato de Colesterilo al 15%.....	21
3	(a) Cromatograma Representativo de la separación de la Mezcla obtenido en la Fase Colestérica en la Col. de Butirato de Colesterilo al 15%.....	22
	(b) Cromatograma Representativo de la separación de la Mezcla obtenido en la Fase Líquido Isotrópico en la Columna de Butirato de Colesterilo al 15%.....	23
4	Cromatogramas Representativos de las separaciones obtenidas en las Fases Colestérica y Líquido Isotrópico en la Columna de Cinamato de Colesterilo al 15%.....	24
5	Cromatograma Obtenido con una Columna Capilar para la Mezcla empleada.....	25

I	Homólogos del Benceno en el Miristato de Colesterilo. Logaritmo natural del coeficiente de actividad del componente a dilución infinita ($\ln \gamma_f^{\infty}$) vs. temperatura recíproca en grados Kelvin.....	48
II	Hómólogos del Benceno en el Butirato de Colesterilo. Logaritmo natural del coeficiente de actividad del componente a dilución infinita ($\ln \gamma_f^{\infty}$) vs. temperatura recíproca en grados Kelvin.....	50
III	Separación Analítica de Homólogos del Benceno en la Columna de Miristato de Colesterilo (MC). Tiempo de retención corregido relativo al compuesto 124TMB (N°8) vs. orden de aparición de los solutos.....	58
IV	Separación Analítica de Homólogos del Benceno en la Columna Butirato de Colesterilo (BC). Tiempo de retención corregido relativo al compuesto 124TMB (N°8) vs. orden de aparición de los solutos.....	59
V	Separación Analítica de Homólogos del Benceno en la Columna de Cinamato de Colesterilo (CMC). Tiempo de retención corregido relativo al compuesto 124TMB (N°8) vs. orden de aparición de los solutos.....	60