

## Anexo II

### II-Principio de funcionamiento del saturador

Asumiendo condiciones de gas ideal, la presión parcial de un compuesto para una presión y temperaturas determinadas en el saturador es (ecuación II-1):

$$Pp = Pa * \frac{\dot{V}_r}{\dot{V}_r + \dot{V}_1 + \dot{V}_2} \quad (\text{II-1})$$

$Pa$  = Presión atmosférica (corregida por humedad relativa ambiente y posición geográfica)

$Pp$  = Presión parcial del compuesto a la salida del saturador

$\dot{V}_1, \dot{V}_2$  = Flujos determinados por los controladores de flujo: (1) 1000 sccm, (2) 10 sccm, respectivamente.

$$\dot{V}_r = \dot{V}_2 * \frac{P_{vs}}{P_a - P_{vs}} \quad (\text{II-2})$$

$P_{vs}$  = Presión de vapor del compuesto en el saturador

El cociente en la ecuación (II-1) se corresponde con la fracción molar a la salida del sistema de dosificación. El numerador es igual al flujo del reactivo ( $\dot{V}_r$ ) y el denominador es igual a la suma de todos los flujos. Durante la realización de las medidas, tanto los flujos  $\dot{V}_1$  y  $\dot{V}_2$  y la temperatura fueron controlados permanentemente. Para cada compuesto, se trabajó con distintas relaciones de flujo mayor/flujo menor; de esta manera se registraron espectros a varias concentraciones de compuesto en fase gaseosa y se comprobó la linealidad de la ley de Lambert –Beer.

### Ecuación de Antoine

La exactitud en la medida de la concentración de moléculas en fase gaseosa en el saturador depende de la exactitud en la medida de la presión de vapor, la cual depende directamente de la temperatura. Para un compuesto puro en equilibrio entre la fase líquida y la fase gaseosa se cumple (ecuación II-3):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_v H}{\Delta_v V * T} \quad (\text{II-3})$$

donde

$\Delta_v H$ : es la variación de entalpía molar asociada al cambio de fase líquida a gaseosa.

$\Delta_v V$ : es la variación de volumen molar en el cambio de fase líquida a gaseosa.

Ambas son funciones de la temperatura.

Bajo las siguientes aproximaciones:

-el volumen de la fase líquida es despreciable en comparación con el volumen de la fase gaseosa,

-la sustancia se comporta como un gas ideal ( $V=nRT/P$ ),

-la capacidad calorífica permanece constante durante el cambio de fase,

- se trabaja a temperaturas muy por debajo de la temperatura crítica,

es posible integrar la ecuación II-3 y escribir la relación de la presión y la temperatura en el equilibrio de fases (Ecuación de Antoine) como:

$$\log P = A - \frac{B}{C + T} \quad (\text{II-4})$$

A, B, C: constantes

P : Presión (kPa)

T: Temperatura (K)

La ecuación II-4 se emplea a menudo para representar los valores de la presión de vapor en función de la temperatura. Las constantes A, B, C han sido tabuladas para un gran número de compuestos orgánicos en un amplio rango de temperatura.

Solo se hayan publicadas las constantes de la ecuación de Antoine para dos de los compuestos investigados en este trabajo (Tabla II-1).

**Tabla II-1:** Constantes de la ecuación de Antoine y rango de temperatura en el que fueron calculadas

Compuesto	A	B	C	Rango de temperatura (K)
EVE	6,06857	1075,837	-43,943	221-364
iBVE	7,522	1954	0	266-357

Landolt-Boernstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Group IV: Physical Chemistry, vol 20: Vapor Pressure of Chemicals, ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000.

### Determinación de la presión de vapor

Para la mayoría de los compuestos aquí estudiados las constantes de dicha ecuación no se encuentran en la literatura o el rango de temperatura no se corresponde con la temperatura seleccionada en este estudio. En el caso de CVE (con apreciable presión de vapor = 4,75 mbar a 25 °C) fue posible medir la presión parcial directamente en línea mediante transductores absolutos de presión (MKS Baratron, tipo 222BHS). La línea fue previamente evacuada a presiones menores que 0,01 mbar (bomba de difusión molecular).

Para aquellos compuestos con presión de vapor demasiado baja para ser detectada apropiadamente por este método (DVE-2, BDDVE y HBBVE), se condensó la fase gaseosa a la salida de la celda de medida en dos trampas sucesivas a baja temperatura (N<sub>2</sub> líquido) durante un tiempo determinado. La fase condensada fue disuelta en un volumen conocido de un solvente apropiado (acetonitrilo) y la concentración de esta solución problema fue determinada por espectroscopia UV mediante curva de calibración (Wahner, 1983). Para ello, se evaluó la dependencia de la absorbancia de soluciones conocidas de cada compuesto estudiado con la concentración en un rango determinado de longitud de onda (Figura II-1). Se obtiene así una serie de rectas cuando se grafica la absorbancia vs la concentración para cada longitud de onda (Figura II-2). Por lo tanto, para cada longitud de onda en particular se calcula la concentración de la solución problema. El valor de la concentración de la solución problema fue determinado como el promedio de las concentraciones calculadas a cada longitud de onda en el rango de longitud de onda seleccionado. Para cada compuesto se realizaron tres experiencias independientes.

Como ejemplo de este método se presentan los resultados para HBVE.

Si las condiciones de flujo y temperatura en el saturador se mantienen constantes durante la experiencia, es posible calcular la concentración de un compuesto en fase gaseosa ( $[S]_{\text{gas}}$ , molécula/cm<sup>3</sup>) a partir del dato de concentración en la solución recolectada durante un tiempo determinado ( $[S]_{\text{sol}}$ , M) como sigue:

$$[S]_{\text{gas}} = [S]_{\text{sol}} \times V_{\text{dis}} \times N_A / (t \times V_T \times 1000) \quad (\text{II-5})$$

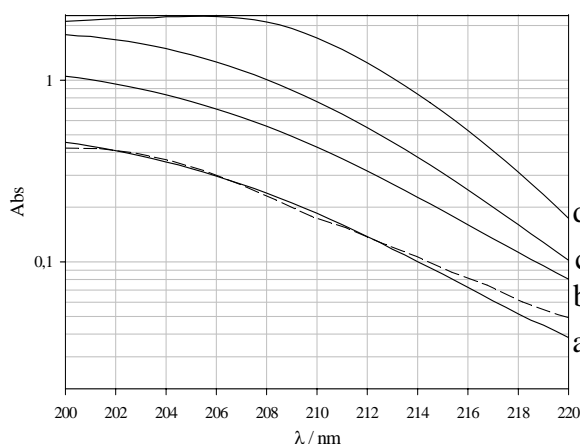
donde:

$V_{\text{dis}}$  (ml) = volumen de solución problema

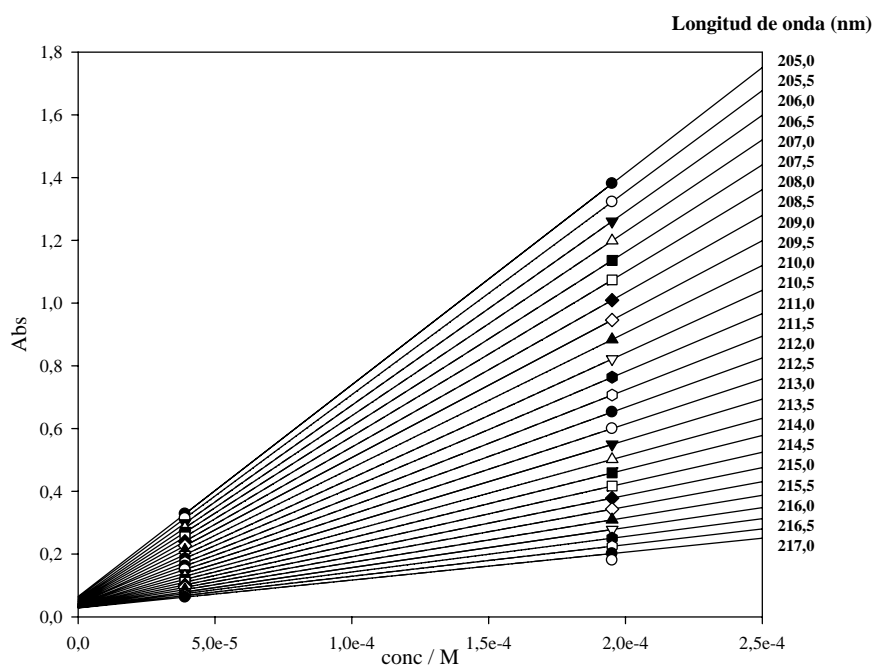
$t$  (min) = tiempo de recolección de la fase gaseosa en N<sub>2</sub> líquido

$V_T$  (ml/min) = flujo total a la salida del saturador =  $V_1 + V_2$

$N_A$  = Número de Avogadro =  $6,022 \cdot 10^{23}$  molécula/mol



**Figura II-1:** Espectros de absorción UV de soluciones de HBVE en acetonitrilo de concentraciones conocidas (trazo continuo): a- $3,903 \cdot 10^{-5}$  M, b- $9,757 \cdot 10^{-5}$  M, c- $1,951 \cdot 10^{-4}$  M, d- $4,879 \cdot 10^{-4}$  M y solución preparada a partir de la recolección durante 23 min de la fase gaseosa proveniente del saturador conteniendo  $HBVE_{liq.}$  (trazo discontinuo).  $V_1 = 928,24$  ml/min,  $V_2 = 13,03$  ml/min,  $T = 20$  °C



**Figura II-2:** Dependencia de la absorbancia de soluciones de HBVE en acetonitrilo en función de la concentración. Camino óptico: 1 cm. Rango de longitud de onda: 205,5 nm-217 nm. De cada recta se calcula la concentración de la solución problema y los valores son promediados. Concentración de la solución problema:  $(3,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-5}$  M.

De las ecuaciones (II-5) y (II-6), y considerando condiciones de gas ideal, se calcula la presión de vapor del compuesto ( $P_{vs}$ ) a la temperatura dada en el saturador. La presión parcial ( $P_p$ ) del compuesto a la salida del saturador será:

$$P_p = [S]_{\text{gas}} \times R \times T / (1000 N_A) \quad (\text{II-6})$$

$$R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

T (K) = temperatura

$$V_r = P_p (V_1 + V_2) / (P_a - P_p) \quad (\text{II-7})$$

Por lo tanto, la presión de vapor del compuesto en el saturador ( $P_{vs}$ ) se calcula como:

$$P_{vs} = V_r \times P_a / (V_2 - V_r) \quad (\text{II-8})$$