

BIBLIOGRAFIA

1. - *Oscar N. Ventura*. "Sobre el Efecto de Solvatación en el Espectro Ultravioleta de la Formamida y la Glicina", trabajo presentado a las "Jornadas Químicas: cincuentenario de la Facultad de Química, Montevideo, 1979".
2. - *J.A. Pople, D.P. Santry y G.A. Segal* J. Chem. Phys 44, 3289 (1966).
3. - *L.E. Sutton (ed.)*, "Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions", Chem. Soc., Spec. Publ. II, London, 1958.
4. - *J.A. Pople y M. Gordon* J. Am. Chem. Soc. 89, 4253 (1967).

EL METODO DE PINKERTON PARA HALLAR DERIVADAS DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS SIN EL USO DE TABLAS

Dr. JUAN RODRIGUEZ REGULI*

I. INTRODUCCION

Pinkerton⁽²⁾ expuso un método sumamente útil, a nuestro juicio, para obtener sin recurrir a tabla alguna, cualquier derivada de las funciones termodinámicas, en función de variables elegidas de antemano.

I.1. Planteo del Problema

Consideremos un sistema homogéneo, de un solo constituyente. Con las 8 variables: T, P, V, U, H, S, A y G, pueden formarse 168 derivadas parciales diferentes (prescindiendo de sus recíprocos). En efecto, cada derivada parcial implica el uso de 3 variables ordenadas, siendo por lo tanto:

$A_3^8 = 8 \times 7 \times 6 = 336$, el número de derivadas parciales diferentes que pueden obtenerse, de las cuales 168 son recíprocas de las otras 168.

P. W. Bridgman⁽¹⁾ obtuvo una tabla que consta de 28 fórmulas con la que puede obtenerse cualquiera de las 168 derivadas parciales, expresadas en función de las variables: T, P, V, S, C_p =

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ y } \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

En el método de Pinkerton se tiene la posibilidad de expresar cualquiera de las 168 derivadas parciales, en función de las variables que se crea conveniente, sin recurrir a tabla alguna.

*Cátedra de Electroquímica, Facultad de Química. Presentado en las Jornadas Químicas. 27 XI 79.

2. Algunos teoremas sobre jacobianos.

Sea:

$$x = x(\alpha, \beta), \quad y = y(\alpha, \beta).$$

$$J \begin{pmatrix} x, y \\ \alpha, \beta \end{pmatrix} \equiv J(x, y) \equiv \frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta & \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \\ \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta & \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha \end{vmatrix} =$$

$$= \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta.$$

I) $J(\alpha, \beta) = -J(\beta, \alpha) = 1.$

$$\# J(\alpha, \beta) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial \beta}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial \beta}{\partial \alpha}\right)_\beta = 1.$$

$$J(\beta, \alpha) = \left(\frac{\partial \beta}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial \beta}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \alpha}\right)_\beta = -1. \#$$

II) $J(x, x) = 0.$

$$\# J(x, x) = \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta = 0. \#$$

III) $J(x, y) = -J(y, x).$

$$\# J(x, y) = \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta.$$

$$J(y, x) = \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta.$$

Simplemente, los determinantes correspondientes a $J(x, y)$ y $J(y, x)$, tienen las filas intercambiadas.

IV) $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{J(y, z)}{J(x, z)}.$

$$\# \frac{J(y, z)}{J(x, z)} = \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial z}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial z}{\partial \alpha}\right)_\beta}{\left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial z}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial z}{\partial \alpha}\right)_\beta} =$$

$$= \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta - \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial z}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial \beta}{\partial z}\right)_\alpha}{\left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta - \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial z}{\partial \alpha}\right)_\beta \left(\frac{\partial \beta}{\partial z}\right)_\alpha}.$$

Recordando que si $z = z(x, y)$, $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$ se tiene:

$$\frac{J(y, z)}{J(x, z)} = \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta + \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial \beta}{\partial \alpha}\right)_z}{\left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta + \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \left(\frac{\partial \beta}{\partial \alpha}\right)_z}$$

Recordando que si siendo $z = z(x, y)$ y $x = x(u, y)$, es $z = z(u, y)$:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u, \quad \text{resulta:}$$

$$\frac{J(y, z)}{J(x, z)} = \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_z}{\left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_z} = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z. \#$$

$$V) \begin{cases} du = M dx + N dy. \\ J(u, z) = M J(x, z) + N J(y, z). \end{cases}$$

$u = u(x, y)$ tal que: $du = M dx + N dy$, siendo además:

$$u = u(\alpha, \beta), \quad z = z(\alpha, \beta).$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \alpha}\right)_z = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_z + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_z = M \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_z + N \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_z.$$

$$\therefore \frac{J(u, z)}{J(\alpha, z)} = \left(\frac{\partial u}{\partial \alpha}\right)_z = M \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_z + N \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_z.$$

$$\frac{J(u, z)}{J(\alpha, z)} = M \frac{J(x, z)}{J(\alpha, z)} + N \frac{J(y, z)}{J(\alpha, z)}.$$

$$J(u, z) = M J(x, z) + N J(y, z). \#$$

Debe verificarse la hipótesis correspondiente tal como $J(\alpha, z) \neq 0$, así como la diferenciabilidad de las funciones involucradas, cada vez que se necesite.

3. Funciones termodinámicas y sus derivadas.

Falta derivar una ecuación más (teorema) que involucra funciones termodinámicas. Por lo tanto veamos primero las fórmulas fundamentales que es preciso conocer y retener. Consideremos las siguientes propiedades del sistema:

T, temperatura.

P, presión.

V, volumen.

U, energía.

$C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ capacidad calorífica a volumen constante.

$H \equiv U + PV$, entalpía.

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ capacidad calorífica a presión constante.

S, entropía.

$A \equiv U - TS$, energía libre.

$G \equiv H - TS$, entalpía libre.

$$dU = T ds - PdV.$$

Ecuación fundamental de la termodinámica, que une los dos primeros principios.

De aquí se deduce inmediatamente, la primera ecuación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad \text{así como:}$$

$$dH = T ds + V dP.$$

$$dA = -S dT - P dV.$$

$$dG = -S dT + V dP.$$

$$\text{VI) } J(T, S) = J(P, V).$$

≠Aplicando IV) a la primera ecuación de Maxwell,

$$\frac{J(T, S)}{J(V, S)} = -\frac{J(P, V)}{J(S, V)} = \frac{J(P, V)}{J(V, S)}, \quad \text{se tiene:}$$

$$\therefore J(T, S) = J(P, V).$$

De donde se deduce la tesis, entendiendo que $J(V, S) \neq 0$. ≠

4. Aplicaciones.

4.1. Hallar: $\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$.

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{J(T, H)}{J(P, H)} = \frac{J(H, T)}{J(H, P)} = \frac{TJ(S, T) + VJ(P, T)}{TJ(S, P) + VJ(P, P)}$$

$$\mu = \frac{J(S, T)}{J(S, P)} - \frac{V}{T} \frac{J(T, P)}{J(S, P)} = \frac{J(V, P)J(T, P)}{J(T, P)J(S, P)} - \frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P =$$

$$\mu = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P - \frac{V}{T} \frac{T}{C_p} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right].$$

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right].$$

De (1) a (2) se aplicó IV) de derecha a izquierda; se hizo: $y = T$, $x = P$, $z = H$. De (2) a (3) se multiplicó numerador y denominador por -1. Para hallar $J(H, T)$ se utilizó V) tomando: $du = M dx + N dy$ como $dH = T dS + V dP$, resultando: $J(H, T) = T J(S, T) + V J(P, T)$. Para $J(H, P)$ se obtiene: $J(H, P) = T J(S, P) + V J(P, P)$; pero $J(P, P) = 0$; luego $J(H, P) = TJ(S, P)$.

4.2. Ecuación de Reech.

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = \frac{J(H, P)}{J(T, P)} \cdot \frac{J(T, V)}{J(U, V)} =$$

$$= \frac{J(T, V)}{J(T, P)} \cdot \frac{TJ(S, P) + VJ(P, P)}{TJ(S, V) - PJ(V, V)} =$$

3. Funciones termodinámicas y sus derivadas.

Falta derivar una ecuación más (teorema) que involucra funciones termodinámicas. Por lo tanto veamos primero las fórmulas fundamentales que es preciso conocer y retener. Consideremos las siguientes propiedades del sistema:

T, temperatura.

P, presión.

V, volumen.

U, energía.

$C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ capacidad calorífica a volumen constante.

$H \equiv U + PV$, entalpía.

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ capacidad calorífica a presión constante.

S, entropía.

$A \equiv U - TS$, energía libre.

$G \equiv H - TS$, entalpía libre.

$$dU = T ds - PdV.$$

Ecuación fundamental de la termodinámica, que une los dos primeros principios.

De aquí se deduce inmediatamente, la primera ecuación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad \text{así como:}$$

$$dH = T ds + V dP.$$

$$dA = -S dT - P dV.$$

$$dG = -S dT + V dP.$$

$$\text{VI) } J(T, S) = J(P, V).$$

≠Aplicando IV) a la primera ecuación de Maxwell,

$$\frac{J(T, S)}{J(V, S)} = -\frac{J(P, V)}{J(S, V)} = \frac{J(P, V)}{J(V, S)}, \quad \text{se tiene:}$$

$$\therefore J(T, S) = J(P, V).$$

De donde se deduce la tesis, entendiendo que $J(V, S) \neq 0$. ≠

4. Aplicaciones.

4.1. Hallar: $\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$.

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{J(T, H)}{J(P, H)} = \frac{J(H, T)}{J(H, P)} = \frac{TJ(S, T) + VJ(P, T)}{TJ(S, P) + VJ(P, P)}$$

$$\mu = \frac{J(S, T)}{J(S, P)} - \frac{V}{T} \frac{J(T, P)}{J(S, P)} = \frac{J(V, P)J(T, P)}{J(T, P)J(S, P)} - \frac{V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P =$$

$$\mu = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P - \frac{V}{T} \frac{T}{C_p} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right].$$

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right].$$

De (1) a (2) se aplicó IV) de derecha a izquierda; se hizo: $y = T$, $x = P$, $z = H$. De (2) a (3) se multiplicó numerador y denominador por -1. Para hallar $J(H, T)$ se utilizó V) tomando: $du = M dx + N dy$ como $dH = T dS + V dP$, resultando: $J(H, T) = T J(S, T) + V J(P, T)$. Para $J(H, P)$ se obtiene: $J(H, P) = T J(S, P) + V J(P, P)$; pero $J(P, P) = 0$; luego $J(H, P) = TJ(S, P)$.

4.2. Ecuación de Reech.

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = \frac{J(H, P)}{J(T, P)} \cdot \frac{J(T, V)}{J(U, V)} =$$

$$= \frac{J(T, V)}{J(T, P)} \cdot \frac{TJ(S, P) + VJ(P, P)}{TJ(S, V) - PJ(V, V)} =$$

$$= \frac{J(V, T)}{J(P, T)} \cdot \frac{J(P, S)}{J(V, S)} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} \cdot \left(\frac{\text{isoentrópica}}{\text{isoterma}}\right)$$

5. Observación final.

En definitiva alcanza con recordar:

$$dU = T dS - P dV.$$

$$H \equiv U + PV.$$

$$A \equiv U - TS.$$

$$G \equiv H - TS.$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$J(x, x) = 0.$$

$$J(x, y) = -J(y, x).$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{J(y, z)}{J(x, z)}.$$

$$\int du = M dx + N dy.$$

$$\int J(u, z) = M J(x, z) + N J(y, z).$$

$$J(T, S) = J(P, V).$$

Hemos abreviado notablemente el método de Pinkerton, al reducir el número de teoremas y ecuaciones a recordar.

BIBLIOGRAFIA

1. - Bridgman, P.W., 1926. Condensed Collection of Thermodynamic Formulas, Harvard University Press, Cambridge, Mass.
2. - Pinkerton, R.C., 1952, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 56, A Jacobian Method for the Rapid Evaluation of Thermodynamic Derivatives, Without out the Use of Tables, pág. 799-800.

CROMATOGRAFIA EN CAPA DELGADA DE DERIVADOS DE BENZODIACEPINAS

O. RODRIGUEZ DUFAU, J. ETCHESARRY, M.C. GARCIA DE AZZARINI.

RESUMEN

Se describen métodos de identificación de 1,4-Benzodiacepinas por cromatografía en capa delgada.

Se estudian técnicas mediante desarrollo bidimensional y el comportamiento de los productos de hidrólisis alcalina frente a reactivos de aminas aromáticas sustituidas.

Detalles experimentales para la separación tales como sistemas de solventes, reveladores y valores de Rf son tabulados.

INTRODUCCION

Uno de los grupos de compuestos que han despertado mayor atención en los últimos años son las 1,4 y 1,5-Benzodiacepinas por sus propiedades ansiolíticas, hipnóticas y anticonvulsivantes⁽¹⁾.

Desde el punto de vista analítico su estudio ha comprendido la cromatografía en capa delgada, fundamentalmente para identificación, control de pureza y especificación en la manufactura de la droga, entre otros métodos⁽²⁾.

De dichos compuestos hemos tomado doce para establecer los parámetros cromatográficos esenciales para su identificación (Esquema I).

La variación de tales parámetros, la utilización de placas de concentración, placas de alta resolución (HPTLC) y desarrollos bidimensionales no aportaron buenos resultados para Oxacepam (I) y Lorazepam (II). (3).