

Tesis de Posgrado

Propiedades dieléctricas de exceso en sistemas multicomponentes líquidos

Rebollo Paz, María Berta

1996

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rebollo Paz, María Berta. (1996). Propiedades dieléctricas de exceso en sistemas multicomponentes líquidos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2876_RebolloPaz.pdf

Cita tipo Chicago:

Rebollo Paz, María Berta. "Propiedades dieléctricas de exceso en sistemas multicomponentes líquidos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1996. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2876_RebolloPaz.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

LABORATORIO DE PROPIEDADES DIELECTRICAS

TÍTULO:

**PROPIEDADES DIELECTRICAS DE EXCESO EN
SISTEMAS MULTICOMPONENTES LIQUIDOS**

POR

MARÍA BERTA REBOLLO PAZ

TRABAJO DE

TESIS


**PRESENTADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
DOCTORA EN CIENCIAS FÍSICAS**

DIRECTOR : DR. MÁXIMO BARÓN

1996

1420102

Lj2



A mi padre.

A mi madre.

A Miguel, mi esposo.

A José María, mi hermano.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer especialmente al Director de esta Tesis, el Dr. Máximo Barón por sus invalorables consejos y sugerencias, así como también por sus oportunas palabras de aliento, en los momentos más necesarios.

Quiero agradecer también en forma destacada al Dr. Adrián Hugo Buep por brindarme su desinteresada colaboración, tanto en la obtención de medidas experimentales como en la discusión de algunos temas de este trabajo; al Dr. Juan Ignacio Casaubon por la infinita paciencia con que leyó este manuscrito y por sus acertados comentarios, siempre constructivos; al Lic. Fernando Orthusteguy por su contribución a la forma de esta presentación que realizó con notable entusiasmo.

Deseo expresar mi reconocimiento para con todos los que durante la implementación de esta tesis trabajaron en el Laboratorio de Propiedades Dieléctricas y contribuyeron con sus aportes teóricos y/o prácticos.

Quiero mencionar en este reconocimiento a mis amigas las Dras. Magdalena Mechetti, Cristina Donnamaria, Adriana Fornés y las Lics. Teodosia Arauz Castex y María Celia López Iglesias, por estar siempre pendientes del progreso de mi trabajo alentándome en forma permanente.

Y para finalizar, quiero agradecerle a mi esposo por la dedicación con que me ayudó en todos los aspectos de esta tesis.

Título: PROPIEDADES DIELECTRICAS DE EXCESO EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES LÍQUIDOS

RESUMEN

El objetivo de esta tesis, que es de carácter experimental, fue el de extender el estudio de soluciones multicomponentes de baja polaridad y determinar la influencia tanto de la forma como del tamaño de la cavidad dieléctrica en la descripción de las mismas, usando métodos dieléctricos.

Realicé mediciones experimentales de alta precisión de permitividad, índice de refracción y densidad a una temperatura de 298.15 K, en sistemas binarios formados por tetracloruro de carbono + ciclohexano, + tolueno, + etilbenceno, de tolueno + ciclohexano, + etilbenceno y de etilbenceno + ciclohexano, y en sistemas ternarios compuestos por tetracloruro de carbono + tolueno + ciclohexano, tetracloruro de carbono + etilbenceno + ciclohexano y tetracloruro de carbono + tolueno + etilbenceno.

Analicé los datos experimentales con un tratamiento desarrollado en el Laboratorio de Propiedades Dieléctricas que permite individualizar el origen de las interacciones entre componentes de una solución. Para lograr una buena descripción teórica del comportamiento dieléctrico de mezclas, calculé las polarizabilidades efectivas y los momentos dipolares eligiendo para cada componente una cavidad elipsoidal, cuyo volumen fuera el volumen molar parcial de cada especie en la solución. Para determinar los volúmenes molares parciales de mezclas ternarias, adapté el método de Bakhuis Rooseboom (válido para sistemas binarios). Además desarrollé un procedimiento para calcular los semiejes de los elipsoides con los que representé a las moléculas.

Comprobé que la utilización de este criterio permitió explicar las desviaciones de la idealidad de algunos de los sistemas, que de otra forma hubieran quedado sin interpretación.

Palabras clave: permitividad, dieléctricos, propiedades de exceso, líquidos multicomponentes, índice de refracción.

Title: EXCESS DIELECTRIC PROPERTIES IN MULTICOMPONENT BINARY SYSTEMS

ABSTRACT

The purpose of this experimental thesis was to complete the study, through dielectric methods, of low polarity multicomponent liquid systems and to establish the influence of both shape and size of the dielectric cavity in the description of their behavior.

I made high precision experimental measurements of permittivity, refractive index and density at 298.15 K, on binary systems containing: carbon tetrachloride + cyclohexane, carbon tetrachloride + toluene, carbon tetrachloride + ethylbenzene, toluene + cyclohexane, toluene + ethylbenzene and ethylbenzene + cyclohexane, and on ternary systems containing: carbon tetrachloride + toluene + cyclohexane, carbon tetrachloride + ethylbenzene + cyclohexane and carbon tetrachloride + toluene + ethylbenzene.

The experimental results were then analyzed with a treatment developed in the Laboratorio de Propiedades Dieléctricas (Dielectric Properties Laboratory) that allows to identify the origin of interactions between the solution components. To reach a good theoretical description of the dielectric behavior of mixtures, effective polarizabilities and dipole moments were calculated choosing for each component an ellipsoidal cavity, having a volume equal to that of the partial molar volume of each species in the solution. For the purpose the Bakhuis Rooseboom method (valid for binary systems) to determine partial molar volumes in ternary mixtures was adapted. As for the shape I develop a procedure to calculate the semiaxes of the ellipsoids used to represent the molecules

The choice of these criteria allowed to explain the deviations from ideality in some of the systems, that would have remained otherwise unexplained.

Keywords: permittivity, dielectrics, excess properties, multicomponent, refractive index

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Introducción	1
1. Antecedentes.	6
2. Planteo de problema a resolver.	7
3. Propuesta realizada para resolver el problema.	7
4. Organización del trabajo.	9
Capítulo 1	
Definiciones, conceptos y teorías.	
1.1 Introducción.	11
1.2 Generalidades del campo eléctrico.	12
1.3. Las teorías de la permitividad estática y su relación con propiedades moleculares	14
1.4 Concepto de campo interno o campo local.	17
1.5 Ecuación de Mossotti -Clausius.	19
1.6 Ecuación de Debye.	21
1.7 Modelo de Onsager.	26
Conclusiones.	31
Bibliografía.	31
Capítulo 2	
Elección de la forma y el tamaño de la cavidad para líquidos puros.	
2.1 Introducción.	33
2.2 Acerca de la elección de la forma.	34
2.3 Acerca de la elección del tamaño.	39
2.3.1 Método de cálculo.	40
2.3.2 Resultados y discusión.	43
2.3.3 Comentario.	43
Bibliografía	46

Capítulo 3

Permitividad de soluciones

3.1	Introducción	48
3.2	Modelo de Mossotti-Clausius -Debye	49
3.3	Modelo de Onsager	51
3.4.	Las funciones de exceso: Tratamiento moderno	52
3.4.1	Cálculo de las polarizabilidades efectivas	61
3.4.1 a)	Forma de la cavidad	61
3.4.1 b)	Variación de las dimensiones de las cavidades	62
3.5	Tamaño de la cavidad	62
3.5	Tamaño de la cavidad.	63
3.5.1	Método de Bakhuis-Rooseboom para mezcla binaria	64
3.5.2	Extensión del Método de Bakhuis-Rooseboom para mezclas ternarias	65
3.5.3	Cálculo de las polarizabilidades efectivas.	70
	Observaciones sobre ésta aplicación	71
	Bibliografía	71

Capítulo 4

Trabajo Experimental.

4.1	Introducción	73
4.2	Obtención de los líquidos puros	75
4.3	Control de temperatura	76
4.4	Mediciones de permitividad	77
4.4.1	Dispositivo electrónico	77
4.4.2	Celda	78
4.4.3	Rutina de trabajo para las mediciones de permitividad	80
4.5	Mediciones de índice de refracción	81
4.6	Mediciones de densidad	82
4.7	Propiedades físicas de los líquidos puros	82
4.8	Preparación de las mezclas.	83

4.9 Tablas de datos experimentales de permitividad, índice de refracción y densidad	83
4.9.1 Datos del sistema tetracloruro de carbono + ciclohexano.	83
4.9.2 Datos del sistema tolueno + etilbenceno.	84
4.9.3 Datos del sistema tetracloruro de carbono + tolueno.	84
4.9.4 Datos del sistema tetracloruro de carbono + etilbenceno.	84
4.9.5 Datos del sistema tolueno + ciclohexano.	85
4.9.6 Datos del sistema etilbenceno+ ciclohexano.	85
4.9.7 Datos del sistema tetracloruro de carbono + tolueno + ciclohexano.	85
4.9.8 Datos del sistema tetracloruro de carbono + etilbenceno + ciclohexano.	87
4.9.9 Datos del sistema tetracloruro de carbono + tolueno +etilbenceno	88
Comentarios	89
Bibliografía	90
 Capítulo 5	
Sistemas multicomponentes líquidos. Análisis de datos y resultados	92
Glosario	92
5.1 Introducción	94
5.2 Ajustes de datos experimentales	96
5.3 Tablas de excesos experimentales de permitividad a altas y a bajas frecuencias y de volumen molar a 298.15 K.	98
5.3.1 Sistema tetracloruro de carbono + ciclohexano	98
5.3.2 Sistema tolueno+etilbenceno.	98
5.3.3 Sistema tetracloruro de carbono + tolueno.	98
5.3.4 Sistema tetracloruro de carbono + etilbenceno.	99
5.3.5 Sistema tolueno + ciclohexano.	99
5.3.6. Sistema etilbenceno + ciclohexano.	99
5.3.7 Sistema tetracloruro de carbono + tolueno + ciclohexano.	100
5.3.8 Sistema tetracloruro de carbono + etilbenceno + ciclohexano.	101
5.3.9 Sistema tetracloruro de carbono + tolueno +etilbenceno	102

5.3.10	Valores de los coeficientes de los polinomios de ajuste y las desviaciones standard a frecuencias altas y bajas para los excesos de permitividad , índice de refracción y volumen molar, para mezclas binarias.	104
5.3.11	Valores de los coeficientes de los polinomios de ajuste y las desviaciones standard a frecuencias altas y bajas para los excesos de permitividad , índice de refracción y volumen molar, para mezclas ternarias.	104
5.4	Análisis general de los resultados	119
5.5	Explicación del origen de los excesos dieléctricos	120
5.6	Generalidades de los sistemas multicomponentes	121
5.7	Caracterización de la forma de las moléculas.	122
5.8	Cálculo de los semiejes del elipsoide	123
5.8.1	Tabla conteniendo los semiejes calculados para algunas moléculas	126
5.8.2	Tabla con los factores de forma elipsoidales.	127
5.8.3	Tabla con las polarizabilidades electrónicas y momentos dipolares de los componentes puros calculados con el modelo de Onsager	128
5.8.4	Tabla con las polarizabilidades electrónicas y momentos dipolares de los complejos.	128
5.9	Discusión de cada sistema	129
	1) Tetracloruro de carbono + ciclohexano.	129
5.9.1-4	Tabla con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad	129
5.9.5	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas	134
	2) Tolueno+etilbenceno	134
5.9.6-9	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad.	137

5.9.10	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas	138
3)	Tetracloruro de carbono+tolueno	140
5.9.11-14	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad.	143
5.9.15	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas	144
4)	Tetracloruro de carbono+etilbenceno	145
5.9.16-19	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad.	147
5.9.20	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas	148
5)	Tolueno+ciclohexano	150
5.9.21-24	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad .	155
5.9.25	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas	157
5.9.26	Tabla con los momentos dipolares aparentes del tolueno	157
5.9.27	Tabla con el número de dímeros de tolueno que podrían formarse.	158
6)	Etilbenceno +ciclohexano	158
5.9.28-31	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad .	160
5.9.32	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas	163

5.9.33	Tabla con los momentos dipolares aparentes del tolueno	163
5.9.34	Tabla con el número de dímeros de tolueno que podrían formarse.	163
5.9.35	Tabla con los valores extremos de exceso y su correspondiente concentración para todos los sistemas binarios presentados.	164
7)	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno + ciclohexano.	166
	Corte 12	166
5.9.36-39	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad .	169
5.9.40	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas.	171
	Corte 13	
5.9.41-44	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad.	174
5.9.45	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas	175
	Corte 23	
5.9.46-49	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad . a ambas frecuencias	177
5.9.50	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas	178
8)	Sistema tetracloruro de carbono + etilbenceno + ciclohexano.	180
	Corte 12	180
5.9.51-54	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad .	182
5.9.55	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial	

	debido a las interacciones no específicas	185
Corte 13		
5.9.56-59	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad	186
5.9.60	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas.	189
Corte 23		189
5.9.61-64	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad.	192
5.9.65	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas	193
9)	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno +etilbenceno	194
Corte 12		195
5.9.66-69	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad .	197
5.9.70	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas	198
Corte 13		199
5.9.71-74	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad.	199
5.9.75	Tabla con la contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no específicas	201
Corte 23		
5.9.75-79	Tablas con los valores de exceso parcial en permitividad a ambas frecuencias, con diferentes hipótesis referidas a la forma y al tamaño de la cavidad.	202

Observaciones	206
Bibliografía	207
Capítulo 6	
Conclusiones finales	209
Aplicaciones.	211
Futuras líneas de investigación	211

ÍNDICE DE GRÁFICOS

5.3.1.a y b	Sistema tetracloruro de carbono + ciclohexano. Excesos dieléctricos experimentales.	107
5.3.1.c	Sistema tetracloruro de carbono+ ciclohexano. Volumen molar de exceso experimental.	107
5.3.2.a y b	Sistema tolueno+etilbenceno. Excesos dieléctricos experimentales.	108
5.3.2.c	Sistema tolueno+etilbenceno. Volumen molar de exceso experimental.	108
5.3.3.a y b	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno. Excesos dieléctricos experimentales.	109
5.3.3.c	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno. Volumen molar de exceso experimental.	109
5.3.4.a y b	Sistema tetracloruro de carbono+etilbenceno. Excesos dieléctricos experimentales.	110
5.3.4.c	Sistema tetracloruro de carbono+etilbenceno. Volumen molar de exceso experimental.	110
5.3.5.a y b	Sistema tolueno + ciclohexano. Excesos dieléctricos experimentales.	111
5.3.5.c	Sistema tolueno + ciclohexano. Volumen molar de exceso experimental.	111
5.3.6.a y b	Sistema etilbenceno+ciclohexano. Excesos dieléctricos experimentales.	112
5.3.6.c	Sistema etilbenceno+ciclohexano. Volumen molar de exceso experimental.	112
5.3.7.a	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno + ciclohexano. Permittividad experimental estática de exceso.	113
5.3.7.b	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno + ciclohexano. Permittividad experimental de exceso a frecuencias ópticas.	113

5.3.7.c	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno + ciclohexano. Volumen molar de exceso experimental.	114
5.3.8.a	Sistema tetracloruro de carbono + etilbenceno + ciclohexano. Permitividad experimental estática de exceso.	115
5.3.8.b	Sistema tetracloruro de carbono + etilbenceno + ciclohexano. Permitividad experimental de exceso a frecuencias ópticas.	115
5.3.8.c	Sistema tetracloruro de carbono + etilbenceno + ciclohexano. Volumen molar de exceso experimental.	116
5.3.9.a	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno + etilbenceno. Permitividad experimental estática de exceso.	117
5.3.9.b	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno + etilbenceno. Permitividad experimental de exceso a frecuencias ópticas.	117
5.3.9.c	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno + etilbenceno. Volumen molar de exceso experimental.	118
5.9.1.	Sistema tetracloruro de carbono+ciclohexano. Excesos parciales a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	133
5.9.2.	Sistema tetracloruro de carbono+ciclohexano. Excesos parciales a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	133
5.9.3.	Sistema tolueno+etilbenceno. Excesos parciales a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	139
5.9.4.	Sistema tolueno+etilbenceno. Excesos parciales a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	139
5.9.5.	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno. Excesos parciales a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	141
5.9.6.	Sistema tetracloruro de carbono + tolueno. Excesos parciales a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	141

5.9.7.	Sistema tetracloruro de carbono + etilbenceno. Excesos parciales a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	149
5.9.8.	Sistema tetracloruro de carbono + etilbenceno. Excesos parciales a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	149
5.9.9.	Sistema tolueno+ciclohexano. Excesos parciales a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	151
5.9.10.	Sistema tolueno+ciclohexano. Excesos parciales a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	151
5.9.11.	Sistema etilbenceno+ciclohexano. Excesos parciales a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	162
5.9.12.	Sistema etilbenceno+ciclohexano. Excesos parciales a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	162
5.9.13.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 12, a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	168
5.9.14.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 12 a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	168
5.9.15.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 13, a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	173
5.9.16.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 13 a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	173

5.9.17.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 23, a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	176
5.9.18.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 23 a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	176
5.9.19.	Sistema tetracloruro de carbono+etilbenceno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 12, a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	184
5.9.20.	Sistema tetracloruro de carbono+etilbenceno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 12 a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	184
5.9.21.	Sistema tetracloruro de carbono+ etilbenceno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 13, a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	188
5.9.22.	Sistema tetracloruro de carbono+etilbenceno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 13 a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	188
5.9.23.	Sistema tetracloruro de carbono+etilbenceno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 23, a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	191
5.9.24.	Sistema tetracloruro de carbono+etilbenceno+ciclohexano. Excesos parciales sobre el corte 23 a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	191
5.9.25.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ etilbenceno. Excesos parciales sobre el corte 12, a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	196
5.9.26.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ etilbenceno. Excesos parciales sobre el corte 12 a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	196

5.9.27.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ etilbenceno. Excesos parciales sobre el corte 13, a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	200
5.9.28.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ etilbenceno. Excesos parciales sobre el corte 13 a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	200
5.9.29.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ etilbenceno. Excesos parciales sobre el corte 23, a frecuencias altas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	204
5.9.30.	Sistema tetracloruro de carbono+tolueno+ etilbenceno. Excesos parciales sobre el corte 23 a frecuencias bajas calculados con una cavidad elipsoidal que varía con la concentración.	204

FE DE ERRATAS

En todas las columnas de Tablas 5.9.1 a 5.9.80 (páginas 131 a 205)

dice: ...

$\epsilon^E_{\Delta v}$	ϵ^E_{ne}	ϵ^E_{aso}	$\epsilon^E_{cal^*}$	ϵ^E_{exp}	Difer.
$*10^{-4}$	$*10^{-4}$	$*10^{-4}$	10^{-4}	$*10^{-4}$	$*10^{-4}$

ó

$\epsilon^E_{ne A}$	$\epsilon^E_{ne B}$	$\epsilon^E_{ne tot}$	ϵ^E_{exp}
$*10^{-4}$	$*10^{-4}$	$*10^{-4}$	$*10^{-4}$

ó

$\epsilon^E_{ne A}$	$\epsilon^E_{ne B}$	$\epsilon^E_{ne C}$	$\epsilon^E_{ne tot}$	ϵ^E_{exp}
$*10^{-4}$	$*10^{-4}$	$*10^{-4}$	$*10^{-4}$	$*10^{-4}$

debe decir :

$\epsilon^E_{\Delta v}$	ϵ^E_{ne}	ϵ^E_{aso}	$\epsilon^E_{cal^*}$	ϵ^E_{exp}	Difer.
$*10^4$	$*10^4$	$*10^4$	10^4	$*10^4$	$*10^4$

ó

$\epsilon^E_{ne A}$	$\epsilon^E_{ne B}$	$\epsilon^E_{ne tot}$	ϵ^E_{exp}
$*10^4$	$*10^4$	$*10^4$	$*10^4$

ó

$\epsilon^E_{ne A}$	$\epsilon^E_{ne B}$	$\epsilon^E_{ne C}$	$\epsilon^E_{ne tot}$	ϵ^E_{exp}
$*10^4$	$*10^4$	$*10^4$	$*10^4$	$*10^4$

INTRODUCCIÓN

1. ANTECEDENTES

Los fenómenos relacionados con la electricidad eran conocidos desde los tiempos de Tales de Mileto (año 600 aC), pero recién en el siglo XVIII se realizaron los primeros estudios experimentales que permitieron empezar a comprenderlos.

Fue en esa época cuando se diferenciaron cargas positivas de negativas y se descubrieron ciertas características de la materia, que posibilitaron distinguir desde el punto de vista eléctrico a conductores y aisladores. Se investigó, además, la propiedad que hace que algunos dispositivos puedan almacenar cargas y se denominó a aquella capacidad y a éstos, condensadores. Hacia el año 1745 Cunaeus y Musschenbroek (1), experimentaron con condensadores de distintas geometrías : estas investigaciones despertaron notable interés trascendiendo los límites del ámbito científico.

Desde 1831 y durante un período de unos doce años Faraday (2) publicó sus experiencias e investigaciones sobre la influencia de los campos eléctricos sobre distintos tipos de materiales. Sus medidas le confirmaron que la capacidad de un condensador depende de la naturaleza del material que ocupa el espacio entre las placas. Fue él quien introdujo por primera vez el término dieléctrico para referirse a materiales que en presencia de un campo eléctrico no son capaces de conducir la electricidad. Por otra parte llamó capacidad inductiva específica a la relación que existe entre el valor de capacidad medida con el condensador lleno y la medida obtenida con el mismo condensador pero vacío. A esta cantidad, después llamada constante dieléctrica y ahora llamada permitividad, se la denota con la letra ϵ (3). El método utilizado por Faraday es, aún hoy, uno de los más difundidos para determinar experimentalmente el valor de la permitividad estáti-

ca, es decir la que se mide para valores fijos de la frecuencia, inferiores a la zona de relajación.

En sus "Investigaciones Experimentales sobre la Electricidad", Faraday informó acerca de los valores de permitividad que obtuvo cuando llenó los condensadores con sustancias tales como la resina, el azufre, el vidrio, el aceite de trementina rectificado, la nafta (mezcla de hidrocarburos livianos) y toda una variedad de gases. Con estas investigaciones Faraday se convirtió, en el primero que realizó estudios metódicos sobre sistemas multicomponentes. Sus descubrimientos alcanzaron gran difusión en Europa y en los Estados Unidos y fueron aceptados por la comunidad científica de la época.

Con posterioridad a este período, Maxwell (4) unificó la descripción de los fenómenos magnéticos y eléctricos en su teoría del electromagnetismo. Dentro de un medio material homogéneo, definió la permitividad como la relación entre el desplazamiento dieléctrico por él definido y la intensidad de campo eléctrico. Ésta fue una interpretación macroscópica ya aceptada entre los años 1850 a 1860.

Para describir teóricamente el campo existente dentro de la materia se deben hacer ciertas suposiciones acerca de la manera en que una carga de prueba debiera ser insertada dentro de la pieza material. Estas especificaciones dependen del modelo particular de materia que sea usado (5).

Basados tal vez en los trabajos de Cavendish y Faraday, Mossotti (6) a mediados del siglo pasado, y Clausius hacia 1879 (7), encontraron, en forma independiente, una relación entre la polarización de una esfera virtual de un medio dieléctrico isotrópico y continuo y la permitividad del dieléctrico, cuando se le aplica un campo eléctrico constante. Considerando a la esfera polarizada formada por moléculas, relacionaron la permitividad con la polarizabilidad molecular. La expresión matemática de estos conceptos constituye la conocida relación de Mossotti-Clausius (8). Fue éste, el primer intento exitoso en relacionar una cantidad macroscópica como la permitividad con una propiedad molecular tal como la polarizabilidad. La fórmula de Mossotti-Clausius es aplicable sin modificaciones sólo a gases no polares pero en un rango amplio de presiones.

Por esa época L. Lorenz publicó una expresión para el cuadrado del índice de refracción (9).

Casi al mismo tiempo H. A. Lorentz (10) derivó la validez de la expresión para n^2 para un medio constituido por partículas que contenían electrones ligados elásticamente. Introdujo también el concepto del campo interno: definido como el campo eléctrico actuante sobre una partícula individual. Este concepto dio un nuevo impulso a la comprensión teórica de la polarización dieléctrica.

Para moléculas no polares y para bajas frecuencias n^2 puede ser reemplazado por la constante dieléctrica, lo cual transforma a la ecuación de Lorenz-Lorentz en la expresión de Mossotti-Clausius. La comparación con resultados experimentales mostró que la ecuación de Lorenz-Lorentz los predice muy bien en la región óptica, pero que en el caso estático la ecuación de Mossotti-Clausius tiene una validez limitada.

Durante un tiempo se aplicaron estas ecuaciones al estudio de cualquier dieléctrico, tanto se tratara de sustancias puras como mezclas y así fueran sólidos, líquidos o gases.

Los resultados experimentales (11-14), pronto se encargaron de mostrar las limitaciones de las relaciones usadas, ya que indicaron grandes diferencias entre lo predicho por las ecuaciones y los valores medidos en el laboratorio. Se observó que las desviaciones dependían no sólo de la presión, sino que exhibían una fuerte dependencia con la temperatura y con el estado de agregación.

Fue entonces cuando los sistemas de dos o más componentes se constituyeron en temas específicos de estudio. Pero el problema que se presentó, adquirió tal magnitud, que si bien el objetivo era el estudio de mezclas en general, durante muchos años los esfuerzos se concentraron sólo en las mezclas binarias.

Entre las sugerencias para explicar la discrepancia entre la teoría y los resultados experimentales, se mencionó la existencia del momento dipolar de las moléculas.

En 1912, Debye publicó en su obra *Polar Molecules* (15), una teoría cuantitativa para sustancias polares, en la que consideró el efecto del momento dipolar permanente μ como una posible e importante fuente de polarización. Aisló imaginariamente en el dieléctrico una esfera de dimensiones pequeñas respecto del resto del material pero

grande comparada con los volúmenes moleculares, de tal manera que el material exterior a la esfera pudiera ser tratado como un medio homogéneo de permitividad ϵ . Usó la teoría estadística de Langevin de la orientación promedio del momento magnético en un campo externo, como base para describir el comportamiento de dieléctricos polares en un campo eléctrico y aceptó la aproximación de Lorentz para el campo interno o campo local. Obtuvo así una relación en donde la permitividad no sólo depende de la polarizabilidad molecular sino también del momento dipolar permanente de las moléculas.

Extendió la aplicación de su teoría a soluciones formadas por moléculas polares en solventes no polares. Partió de los cálculos de Mossotti, suponiendo que podían ser aplicados para todas las concentraciones, no obstante recomendó usarlo solamente en el caso límite en que las soluciones fueran diluidas. La ecuación de Debye abrió la posibilidad de calcular momentos dipolares a partir de mediciones de permitividad. Sin embargo, para soluciones concentradas y líquidos polares los resultados no mostraron buen acuerdo con los valores obtenidos en fase vapor.

En 1936, L. Onsager (16) introdujo una modificación fundamental en el cálculo del campo local respecto de la aproximación de Debye. Desarrolló una teoría en la que la expresión del campo interno incluía, además del campo de cavidad, una parte producida por el momento dipolar permanente de la molécula misma y el momento inducido por ella en el dieléctrico que la rodeaba. A esta contribución al campo interno la llamó campo de reacción, puesto que es debida a la acción de una dada molécula sobre sí misma a través de la esfera que la rodea y que tiene permitividad ϵ . Consideró como continuo, caracterizado por la permitividad de la sustancia, al espacio exterior al ocupado por una molécula, e hizo la suposición de que la cavidad tiene un índice de refracción interno igual al del medio. Onsager dedujo una ecuación en la que se relacionan las propiedades macroscópicas: permitividad e índice de refracción, con el momento dipolar que es una propiedad molecular. Las medidas de momentos dipolares para gases y soluciones diluidas de componentes polares tratadas con la ecuación de Debye no se ven afectados por la inclusión del campo de reacción. La aplicación de la ecuación de Onsager hizo posible obtener momentos dipolares en soluciones concentradas o en líquidos polares puros, toda vez que los líquidos estudiados no presentasen asociaciones.

En el trabajo original, Onsager generalizó su teoría para mezclas líquidas. No obstante las simplificaciones que tiene el modelo, los resultados obtenidos permitieron una buena descripción cuando se los aplicó a sistemas binarios no asociados, pero fallaron cuando se trataron mezclas que presentaron algún grado de asociación o interacciones no específicas importantes.

Para explicar las desviaciones de la ecuación de Onsager, se propusieron otros enfoques que incluyeron la correlación de orientación de las moléculas de los alrededores, a través de modelos estadísticos tales como los elaborados por Kirkwood (17) y Frohlich (18). Estos tratamientos desprecian las correlaciones entre las posiciones de las moléculas y el momento inducido sobre ellas, de la misma manera que se hace en el caso de Mossotti-Clausius, manteniendo únicamente las interacciones específicas. Sólo si la distribución molecular en el líquido es suficientemente bien conocida los resultados estarán de acuerdo con el comportamiento experimental observado. En la práctica no resulta fácil conocer las interacciones moleculares, por lo que en muchos casos, como en los que se estudian mezclas de varios componentes, su aplicación se hace imposible.

Actualmente, a medida que se profundizan los estudios de las soluciones se hace indispensable una adecuada descripción macroscópica de los distintos procesos moleculares para poder establecer una relación precisa entre parámetros microscópicos y macroscópicos. Sin ella, no es posible obtener información confiable acerca de eventos que suceden a nivel molecular, a partir de datos experimentales. Si bien el estudio de mezclas binarias aún no se ha agotado, la investigación sobre sistemas de tres o más componentes presenta un poderoso atractivo. Los trabajos publicados sobre dichos sistemas se limitan, en general, a describir la fase experimental, y a ajustar los datos mediante polinomios. No es posible encontrar en la literatura modelos que permitan predecir los resultados experimentales de una mezcla de varios componentes a partir de las propiedades dieléctricas de los componentes puros. En años anteriores se desarrolló en nuestro grupo de investigación (19, 20, 21) un tratamiento en el que se discriminan los distintos tipos de interacciones presentes en un líquido y que permite un mayor conocimiento acerca del origen de dichas interacciones. Si bien es general, fue aplicado solamente a mezclas binarias de baja

polaridad, a soluciones diluidas de alcoholes en solventes no polares y al sistema ternario formado por tetracloruro de carbono y benceno húmedo (22).

2. PLANTEO DEL PROBLEMA A RESOLVER

El perfeccionamiento de las técnicas con las que se realizan las mediciones dieléctricas permitió obtener datos con menor incerteza experimental, quedando al descubierto interacciones débiles que antes no era posible detectar. Es el caso de interacciones que se manifiestan en sistemas de dos o más componentes de baja polaridad ($\mu < 1D$) o bien no polares.

El tratamiento para mezclas mencionado anteriormente (19, 20, 21), fue adecuado para describir los apartamientos observados en un grupo de sistemas binarios que formaban productos de interacción 1:1, suponiendo que las moléculas eran esféricas y que en la mezcla cada especie conservaba el mismo volumen que en el estado puro. En los casos estudiados, se pudo representar bien el comportamiento experimental.

No obstante, estudios posteriores de los sistemas binarios formados por ciclohexano con tolueno o con etilbenceno, demostraron que resultaba insuficiente para explicar el comportamiento dieléctrico de los mismos. Surgió entonces, la inquietud de determinar la validez general del tratamiento.

A este efecto, me propuse en primer lugar, investigar cuál era la influencia que tenían tanto la forma elegida para representar a la molécula, como también la determinación del volumen y forma de la cavidad dieléctrica, en el tratamiento usado.

En segundo lugar, me interesó verificar si esto se podía aplicar a la investigación de sistemas de por lo menos tres componentes de baja o ninguna polaridad, campo que no ha sido explorado con este enfoque.

En consecuencia:

El objetivo de este trabajo está centrado en completar el estudio en soluciones binarias y ternarias de componentes de baja polaridad y en determinar la influencia de la forma y tamaño de la cavidad dieléctrica en la descripción de los sistemas líquidos multicomponentes.

Para ello, estudié distintas mezclas binarias y ternarias incluyendo modificaciones en la forma y el tamaño de la cavidad. Si bien algunas de las soluciones binarias ya habían sido examinadas, el análisis se había efectuado con aproximación esférica y manteniendo para cada componente en la mezcla, el mismo volumen que presentaba en el estado puro.

3. PROPUESTA REALIZADA PARA RESOLVER EL PROBLEMA

Con el objeto de introducir la menor cantidad de aproximaciones en la descripción teórica del comportamiento dieléctrico de mezclas multicomponentes, elegí una cavidad que respondiera geoméricamente lo mejor posible a las condiciones reales en que se encuentra una molécula inmersa en un líquido homogéneo de permitividad ϵ . Primero propuse un criterio para determinar el tamaño de la cavidad para un líquido puro y como los resultados obtenidos para las polarizabilidades y sobre todo para los momentos dipolares habían sido satisfactorios, traté de usarlo para sistemas. Desafortunadamente no encontré un método que me permitiera hallar una expresión general para mezclas. Por lo tanto formulé un nuevo criterio, diferente del anterior, para determinar el volumen de la misma, tomando el volumen molar parcial de cada componente en el sistema. En cuanto al otro aspecto geométrico: cambié la forma esférica de la cavidad por una elipsoidal (23). Este segundo enfoque, sí me permitió explicar buena parte de los apartamientos de datos experimentales respecto de los resultados teóricos en sistemas binarios y ternarios.

4. ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

Con el fin de unificar la nomenclatura y permitir una lectura fluida del trabajo incluí en el Capítulo 1 las teorías clásicas de cavidad para líquidos puros: Mossotti-Clausius, Debye y Onsager. Debido a que, para aplicar el tratamiento mencionado, es necesario elegir algún modelo para calcular las polarizabilidades efectivas y los momentos dipolares de las especies que intervienen en el sistema. Escogí el modelo de Onsager, por considerar que a pesar de las simplificaciones, los resultados obtenidos permiten una buena descripción de numerosos sistemas líquidos(24).

Teniendo en cuenta las limitaciones de ese modelo y que uno de los puntos discutibles es el tamaño de la cavidad, enfrenté primero este problema para líquidos puros porque consideré que cuanto más acertadas fueran la descripción del momento dipolar y la polarizabilidad de las moléculas de una especie en estado líquido, podría determinar mejor las interacciones cuando se considerase una mezcla con otras moléculas diferentes.

En el Capítulo 2 *propuse un método para determinar el tamaño de la cavidad para líquidos puros con el que se pueden calcular momentos dipolares y polarizabilidades comparables a los obtenidos con otros métodos experimentales*. También en ese capítulo adjunté el desarrollo efectuado por Scholte (23) cuando la cavidad es elipsoidal.

El Capítulo 3 comprende en primer lugar, una revisión general de las teorías clásicas para mezclas, juntamente con un detallado resumen del tratamiento que utilicé más adelante para hacer el estudio puntualizado de las soluciones. A continuación y para mantener la unidad de los conceptos referidos a las mezclas, también incluí en este capítulo, las expresiones de las polarizabilidades efectivas considerando cavidades de forma elipsoidal y *expuse un criterio nuevo* (diferente del enunciado en el Capítulo 2 para líquidos puros) *para determinar el volumen de las cavidades en los sistemas multicomponentes y el desarrollo de las herramientas para calcularlos*.

En el Capítulo 4 describí el equipo experimental como así también las técnicas con las que realicé las mediciones. Contiene las tablas con los valores experimentales de permitividad, índice de refracción y densidad de los sistemas binarios y ternarios estudiados a una temperatura de 298.15 K.

El Capítulo 5 contiene el estudio particular de los sistemas binarios y ternarios con las diferentes hipótesis que surgen de variar sólo la forma o el tamaño de la cavidad o sus combinaciones. Dentro de la discusión de cada sistema, subrayo comentarios de importancia, sin que pretendan ser conclusiones anticipadas. Con el nombre de Observaciones incluyo conclusiones parciales para algunos casos.

En el Capítulo 6 realicé las conclusiones generales de este trabajo de Tesis y sugiero las posibles líneas de investigación que este trabajo puede generar.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. van Musschenboek, *Introductio ad Phylosophiam Naturalem*, Luchtmans, Leiden 1792.
2. M. Faraday, *Elektricität*, (Philosoph. Transact. f. 1838 - Pogg. Ann. Band XLVI), Verlag Von Wilhelm Engelmann, Leipzig 1901.
3. I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay and K. Kuchitsu, "*Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, International Union of Pure and Applied Chemistry*", 2nd. edn. Oxford: Blackwell Scientific Publications 1993.
4. J. C. Maxwell, "*Treatise on Electricity and Magnetism*", Dover, New York, 1954.
5. C. J. Böttcher, "*Theory of Electric Polarization*", Volume I, Elsevier, Amsterdam, Holland, 1953.
6. a) O. F. Mossotti, *Taylor Cientific Memoirs* I, 448 (1837).
b) O. F. Mossotti, *Bibl. Univ. Modena* VI, 193 (1847).
c) O. F. Mossotti, *Modena, Soc. Ital. Mem.* XXIV, 49 (1850).
7. R. Clausius, *Die Mechanische Wärmetheorie* Vol. II, 1879.
8. C. P. Smyth, "*Dielectric Behavior and Structure.*" McGraw-Hill Book Company. 1955. University Microfilms International. Ann Arbor, Michigan, USA. 1979.
9. L. Lorenz, *Ann. Phys. Chem.* 11 (1880) 70.
10. H. A. Lorentz, *Verh. Kon. Acad. van Wetenschappen*, Amsterdam 1879, *Ann. Phy.* 9 (1880) 641, and "*Theory of electrons*", Dover 5, New York 1952.
11. Ch. B. Thwing, *Z. phys. Chem.* 14 (1894), 286.
12. K. Baedeker, *Z. phys. Chem.* 36 (1901), 315.
13. P. Walden, *Z. phys. Chem.* 10 (1910), 569.
14. M. Jona, *Phys. Z.* 20 (1919), 14.
15. P. Debye, "*Polar Molecules*", Dover Publications, Inc. 1929.
16. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 58, (1936) 1486.

17. J. G. Kirwood, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 911.
18. H. Fröhlich, "*Theory of Dielectrics. Dielectric Constant and Dielectric Loss.*" Oxford. At the Clarendon Press. London. 1958.
19. A. H. Buep and M. Barón, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 840-843.
20. A. H. Buep, M. B. Rebollo Paz and J. L. Touron, *J. Mol. Liquids*, 45 (1990) 237-252.
21. A. H. Buep, *J. Mol. Liquids*, 51 (1992) 279-306.
22. T. Arauz Castex, *Tesis de Licenciatura*, Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires, 1994.
23. Th. G. Scholte, *Physica XV*, 5-6, 437-449; *ibid*, 450-458 (1949).
24. cf. ref. 5 página 160.

CAPITULO 1

DEFINICIONES, CONCEPTOS Y TEORÍAS.

1.1 INTRODUCCIÓN

La descripción de las propiedades eléctricas de aquellas sustancias que no conducen la electricidad llamadas dieléctricas, se hace habitualmente en términos de la magnitud denominada permitividad. Esta magnitud puede ser definida como la relación de la intensidad del campo eléctrico en el vacío y la que hay en el material para la misma relación de carga (1). Históricamente, como se vio en la introducción, la permitividad recibió primero el nombre de inducción eléctrica específica y más tarde el de constante dieléctrica; esta última denominación se justificaba debido a que, para una gran cantidad de materiales, es independiente de la intensidad del campo eléctrico en un amplio rango de sus valores. La ampliación de los estudios sobre esta propiedad demostró que la misma varía con la frecuencia del campo eléctrico y también depende de parámetros que definen el estado de agregación del material: la temperatura y la presión (2). Teniendo en cuenta que la materia está compuesta por moléculas y que éstas, desde el punto de vista eléctrico, pueden ser representadas como un sistema de cargas eléctricas, se puede avanzar en el conocimiento de las mismas estudiando el comportamiento de dicho sistema bajo la influencia perturbativa de un campo eléctrico, que puede ser un campo externo sujeto a control o puede ser el campo creado por otros sistemas moleculares circundantes. En el último caso, se obtiene una teoría eléctrica de la ecuación de estado (teoría de virial (3)), mientras que en el primero se trata con propiedades eléctricas y ópticas. A pesar de que estas últimas propiedades son de tratamiento simple, dan mucha información acerca de la estructura molecular, en consecuencia enfocaré la atención solamente hacia las propiedades dieléctricas y ópticas de la materia.

A continuación incluyo la revisión de ciertos aspectos de la teoría clásica que proporcionarán la fundamentación necesaria para comprender el trabajo.

1.2 GENERALIDADES DEL CAMPO ELÉCTRICO

La influencia de un aislador sobre un campo eléctrico está descrita correctamente en la teoría clásica, mediante la suposición de que cualquier elemento de volumen dV actúa como si fuera la fuente de un momento eléctrico $\mathbf{P} dV$, donde \mathbf{P} es la polarización que se define como el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen. Entonces, si se considera una cavidad cilíndrica de pequeña sección, con su eje en la dirección de las líneas de fuerza, y se lleva al interior de la cavidad una unidad de carga, se llama intensidad de campo eléctrico \mathbf{E} a la fuerza real actuante sobre esa unidad de carga. Por otra parte, si se hace una cavidad en el espacio entre dos planos muy cercanos uno del otro y perpendiculares a las líneas de fuerza, una unidad de carga situada entre esos planos será atraída con otra fuerza llamada el desplazamiento eléctrico \mathbf{D} . Esta última fuerza \mathbf{D} será más grande que \mathbf{E} a causa de las cargas inducidas sobre las dos superficies planas cortadas en el aislador polarizado, su diferencia será $4\pi\mathbf{P}$.

Así la ecuación :

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \quad [1.1]$$

es una relación que es independiente de la forma de la ley que vincule la polarización y la intensidad eléctrica (4) (Figura 1.1).

Debido a la naturaleza central de las fuerzas ejercidas entre cargas y al hecho de que aquellas son una función solamente de la distancia, existe una función escalar ψ de la cual deriva el campo eléctrico :

$$\mathbf{E} = -\text{grad}\Psi \quad [1.2]$$

Esa función es el potencial eléctrico.

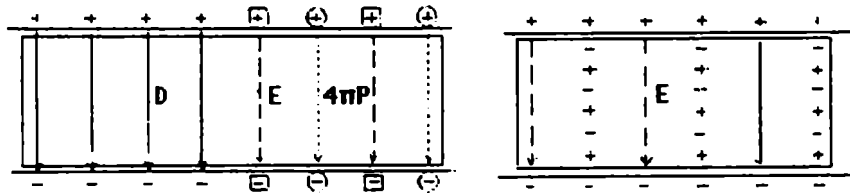


FIGURA 1.1

Material dieléctrico con permitividad $\epsilon > 1$ entre las placas de un condensador (2).

- Descripción macroscópica: El lado izquierdo de la figura muestra cargas $+$, $-$ como fuentes de \mathbf{D} . El lado derecho muestra que las cargas verdaderas pueden ser consideradas como compuestas de cargas ligadas \oplus , \ominus y cargas libres \boxplus , \boxminus siendo fuentes de $4\pi\mathbf{P}$ y \mathbf{E} respectivamente, conduciendo a la ecuación [1.1].
- Descripción atómica: Solamente existen las cargas libres y el campo está descrito solamente por \mathbf{E} ; la polarización del dieléctrico (indicada por $+ - + - + -$), sin embargo conduce cargas a la superficie que compensan algunas de las cargas sobre las placas del condensador.

El número total de líneas de desplazamiento a través de una superficie cerrada (contándolas positivas si salen y negativas si entran a la porción cerrada de espacio) es igual a 4π veces la carga total contenida en el interior de la superficie: ley de Gauss.

La ley de Gauss junto con la ecuación [1.2] describen las propiedades fundamentales del campo electrostático. Por otra parte, está ampliamente probada la relación que existe entre el desplazamiento \mathbf{D} y la intensidad de campo eléctrico \mathbf{E} , y su expresión matemática se encuentra en la teoría formal de Maxwell dando lugar a la siguiente ecuación:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad [1.3]$$

donde ϵ es la permitividad.

Como el objetivo que persigo es profundizar la interpretación molecular de ϵ y la relación de \mathbf{P} con propiedades moleculares, seguidamente presento las teorías más representativas desarrolladas para líquidos homogéneos.

1.3 LAS TEORÍAS DE LA PERMITIVIDAD ESTÁTICA Y SU RELACIÓN CON PROPIEDADES MOLECULARES

Las partículas del sistema de cargas que constituyen una molécula cualquiera, están ligadas elásticamente entre sí, conformando una posición de equilibrio determinada. Cualquier desplazamiento a partir de esa posición da origen a una fuerza restitutiva f_r proporcional a la distancia r del desplazamiento, donde f es una constante de proporcionalidad.

Una carga q de la molécula, sometida a la acción de un campo eléctrico F (en general diferente del campo aplicado E) experimenta una fuerza qF , la cual la desplaza en la dirección del campo hasta igualar a la fuerza de restitución f_r , verificándose la igualdad :

$$f_r = qF \quad [1.4]$$

Ese desplazamiento crea un momento eléctrico de valor :

$$m = qr \quad [1.5]$$

Despejando r de [1.4] y reemplazando en [1.5] se obtiene:

$$m = \frac{Fq^2}{f} \quad [1.6]$$

Para el caso particular de una molécula que tiene muchas cargas, cuando se pueden despreciar los efectos no lineales, las fuerzas actuantes sobre ellas les provocan pequeños desplazamientos que promediados en un dado intervalo de tiempo, dan origen a un momento dipolar inducido de la molécula proporcional al campo aplicado y en su misma dirección

$$m = \sum m_i = F \sum \frac{q_i^2}{f} = \alpha F \quad [1.7]$$

La constante de proporcionalidad α depende de la molécula en cuestión y se la llama polarizabilidad. Si la molécula es perfectamente esférica, puede considerarse un escalar, en caso contrario será un tensor.

La polarizabilidad molecular se define, por lo tanto, como el momento dipolar inducido por unidad de campo eléctrico (1).

La relación entre la permitividad y los distintos tipos de polarización pueden ser expresados cuantitativamente de la siguiente manera: la permitividad de un material isotrópico está ligado con la polarización \mathbf{P} producido por un campo aplicado \mathbf{E} , por:

$$\mathbf{P} = \frac{(\epsilon - 1)}{4\pi} \mathbf{E} \quad [1.8]$$

donde ϵ es una constante. \mathbf{P} es la densidad superficial de carga sobre el material en el caso de un condensador de placas paralelas y es también el momento inducido por unidad de volumen.

El campo eléctrico, a intensidades moderadas da lugar a una densidad de dipolos por tres causas diferentes: corrimiento relativo de los electrones respecto de las cargas positivas (polarización electrónica), desplazamiento relativo de los átomos unos respecto de otros (polarización atómica) y alineación de los dipolos permanentes en la dirección del campo (polarización por orientación). Las dos primeras polarizaciones son llamadas también de deformación.

Si se supone que hay N moléculas por unidad de volumen y que el momento inducido promedio en cada uno de ellos como resultado de todos los tipos de polarización es \mathbf{m} , entonces :

$$\mathbf{P} = N \mathbf{m} \quad [1.9]$$

Si el campo local promedio que actúa sobre la molécula es \mathbf{F} , el momento promedio, cuando se pueden despreciar los efectos no lineales, debe ser proporcional a \mathbf{F} :

$$\mathbf{m} = \alpha_T \mathbf{F} \quad [1.10]$$

donde α_T es la polarizabilidad total de las moléculas y

$$\alpha_T = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o \quad [1.11]$$

α_e, α_a y α_o son las contribuciones: electrónica, atómica y de orientación a la polarizabilidad total (5). Entonces :

$$(\epsilon - 1) \mathbf{E} = 4\pi N \alpha_T \mathbf{F} \quad [1.12]$$

Cada uno de los tres tipos de polarizabilidad es función de la frecuencia del campo aplicado. Si se supone que se le aplica un campo alterno al condensador de placas paralelas, considerado anteriormente, cuando la frecuencia del campo es suficientemente baja todos los valores de polarización alcanzan los valores que deberían tener en un campo estacionario igual al valor instantáneo del campo alterno. La polarización por orientación es la primera en ser afectada cuando se aumenta la frecuencia del campo. Este tipo de polarización toma un tiempo de 10^{-12} a 10^{-10} segundos para alcanzar su valor de equilibrio en líquidos o sólidos con moléculas con pocos átomos (estos valores son mucho más grandes en polímeros). Consecuentemente, cuando el campo tiene una frecuencia de 10^{10} a 10^{12} ciclos por segundo, la polarización de orientación cae para alcanzar su valor de equilibrio y contribuye cada vez menos a la polarización cuando la frecuencia aumenta. Esta caída de la polarizabilidad de α_T hacia $\alpha_e + \alpha_a$ junto con aparición de absorción, constituye el fenómeno conocido como dispersión dieléctrica.

1.4 CONCEPTO DE CAMPO INTERNO O CAMPO LOCAL.

El resultado resumido en la ecuación [1.7] surge de la interacción del campo con una única molécula. Cuando se introduce la polarizabilidad se llama F al campo que actúa sobre la molécula para diferenciarlo de los campos macroscópicos clásicos E y D . A F se lo suele llamar campo interno, campo local o campo de Lorentz.

Para encontrar la conexión entre esas tres intensidades se estudiará el campo homogéneo creado por un sistema de cargas distribuidas uniformemente sobre dos placas conductoras paralelas como muestra la Figura 1.2, donde se supone que las placas son grandes comparadas con la separación entre ellas y el medio entre las placas puede ser cualquier dieléctrico.

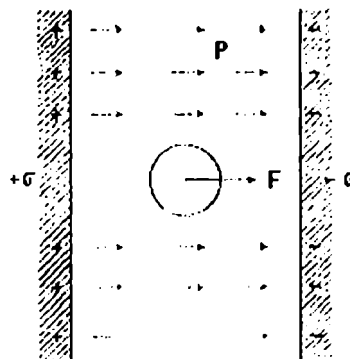


FIGURA 1.2.

Intensidad de campo F sobre una partícula colocada en una cavidad esférica de un medio dieléctrico situado entre placas de un condensador cargadas con densidad superficial σ .

La intensidad de campo F que actúa sobre una partícula que lleva la unidad de carga positiva colocada en el medio material, aplicando el principio de superposición, puede considerarse como formada por tres componentes que provienen de orígenes distintos.

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 + \mathbf{F}_3 \quad [1.13]$$

F_1 es debida a la distribución de carga entre las placas, y su módulo, por cálculos elementales del electromagnetismo, resulta ser:

$$F_1 = 4\pi\sigma \text{ (en unidades cgs)} \quad [1.14]$$

donde σ es la densidad superficial de carga sobre las placas.

Si se introduce una pequeña esfera virtual encerrando a la partícula en cuestión y se supone que el radio de esta esfera es grande comparado con las dimensiones moleculares pero pequeño comparado con las magnitudes macroscópicas ordinarias, la componente F_2 puede interpretarse como la fuerza adicional sobre la partícula debida a la presencia del dieléctrico, excluyendo la parte contenida dentro de la esfera. En otros términos, F_2 se debe a la polarización del medio exterior a la esferita, cuando se supone que se saca la materia interior. La componente F_2 está a su vez compuesta por dos partes. Primero la fuerza debida a las capas de cargas inducidas sobre las caras del dieléctrico enfrentadas a las placas conductoras y segundo la capa de carga sobre la superficie de la pequeña cavidad esférica.

$$F_2 = -4\pi\mathbf{P} + \frac{4\pi\mathbf{P}}{3} \quad [1.15]$$

Tanto las cargas externas como la densidad de dipolos de la porción de materia actúan como fuentes de estos vectores, \mathbf{P} es la polarización del medio, o sea el momento eléctrico por unidad de volumen generado en el dieléctrico. Esta ecuación se obtiene considerando que la magnitud de la componente normal del vector polarización es igual a la densidad de carga inducida sobre cualquier contorno del dieléctrico.

La componente F_3 se debe al material contenido dentro de la pequeña esfera. Salvo en casos particulares F_3 es desconocida y sólo puede ser evaluada en casos especiales. En el caso de un cristal cúbico se puede demostrar que el valor de F_3 es igual a cero como sucede también en el caso de líquidos no asociados donde las moléculas se mueven independientemente unas respecto de las otras.

La fuerza total \mathbf{F} queda :

$$\mathbf{F} = 4\pi\sigma - 4\pi\mathbf{P} + \frac{4\pi\mathbf{P}}{3} \quad [1.16]$$

Como en el caso de un condensador plano : $\mathbf{D} = 4\pi\sigma$ reemplazando esta última junto con la relación [1.1] en la ecuación [1.16]

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} + \frac{4\pi\mathbf{P}}{3} \quad [1.17]$$

Se puede observar que el campo local \mathbf{F} , no coincide con el campo aplicado o campo macroscópico.

La ecuación [1.17] es la que gobierna la teoría del campo local de Mossotti-Clausius.

1.5 ECUACIÓN de MOSSOTTI -CLAUSIUS

Mossotti y Clausius independientemente abordaron el problema de calcular el campo sobre una molécula de un medio dieléctrico. A este efecto consideraron a una molécula no polar ubicada en el centro de una cavidad ficticia, cuyo radio es mucho mayor que el radio molecular pero despreciables frente a la distancia entre placas.

Para relacionar la permitividad con las propiedades moleculares se debe pensar a la polarización del dieléctrico como un promedio de momentos dipolares por unidad de volumen. Los dipolos individuales en el medio se alinean con el campo aplicado y dan lugar a una carga en la superficie del dieléctrico: esta carga, la polarización del medio, se opone a la carga de las placas y es la responsable de la disminución del campo eléctrico. Las dos cargas sobre caras opuestas del dieléctrico, constituyen un dipolo y este es el principio de la vinculación entre polarización y momento dipolar promedio.

El campo local representado por la ecuación [1.17] aplicado sobre una sola molécula, de acuerdo con la ecuación [1.10], genera un momento dipolar y la polarización de N moléculas por centímetro cúbico la ecuación [1.9], conduce a :

$$\mathbf{P} = N\mathbf{m} = N\alpha\mathbf{F} = N\alpha \left(\mathbf{E} + \frac{4\pi\mathbf{P}}{3} \right) \quad [1.18]$$

El resultado de reemplazar [1.1] y [1.3] en [1.18] y simplificar, es :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad [1.19]$$

Esta ecuación es la conocida relación de Mossotti-Clausius.

En resumen, la hipótesis de Mossotti consiste en considerar las moléculas que componen una sustancia como de forma esférica y no conductoras de la electricidad (6). Estas moléculas se consideran inmersas en el medio que separa las placas de un capacitor.

Para una sustancia pura, donde:

$$N = \frac{N_{AV}\delta}{M} \quad [1.20]$$

siendo N_{AV} el número de Avogadro, δ la densidad y M el peso molecular, la expresión [1.19] se convierte en:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\delta} = \frac{4\pi}{3} N_{AV} \alpha \quad [1.21 a]$$

Esa ecuación se puede escribir también como :

$$\epsilon = 1 + 4\pi N\alpha \frac{(\epsilon + 2)}{3} \quad [1.21 b]$$

El factor $\alpha \frac{(\epsilon + 2)}{3}$ es la polarizabilidad efectiva de la molécula en el medio.

Lorentz-Lorenz obtienen una expresión similar para la refracción molar (7, 8) :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\delta} = \frac{4\pi}{3} N_{AV} \alpha \quad [1.22]$$

El punto fundamental en las hipótesis de Mossotti es la consideración de la molécula como un sistema polarizable, en el cual el momento dipolar inducido por el campo eléctrico local, está basado solamente en el desplazamiento de cargas causado por la presen-

cia de dicho campo. La observación del comportamiento de la polarización en distintas moléculas permitió pensar que la propuesta hecha por Mossotti no era la única causa de que las moléculas mostrarán polarización en un campo eléctrico.

1.6 MODELO DE DEBYE

Debye describió a la molécula como un sistema rígido de cargas, denotando por μ su momento eléctrico permanente y consideró a éste como responsable de ser la mayor fuente de polarización. En este modelo una molécula dipolar se representa como una esfera de radio r moviéndose en un fluido continuo y sometida a un campo local de intensidad F .

Al término de la derecha de la ecuación [1.21] lo llama polarización molar total P . Ésta es una cantidad puramente molecular que da alguna información acerca de las propiedades eléctricas de la molécula y obviamente es diferente a P usada para nombrar el momento dipolar por unidad de volumen.

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\delta} = \frac{4\pi}{3} N_{AV} \alpha \quad [1.23]$$

donde P es la polarización molar total, ϵ la permitividad, M el peso molecular, δ la densidad y α la polarizabilidad molecular del compuesto, que se estudia y N_{AV} el número de Avogadro (3).

La energía potencial de una molécula orientada de tal forma que el eje de su dipolo μ forme un ángulo θ con la dirección de F (Figura 3), es

$$u = -(\mu \cdot F) = -\mu F \cos \theta \quad [1.24]$$

El número de moléculas con los ejes de sus dipolos señalando en direcciones confinadas dentro de un ángulo sólido $d\Omega$ es $Ae^{-\frac{u}{kT}} d\Omega$, donde A es una constante dependiente del número de moléculas consideradas, k es la constante molecular del gas e igual a

$1.38 \cdot 10^{-16}$ ergios K^{-1} molécula $^{-1}$ llamada constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. Sustituyendo el valor de n por la ecuación [1.24], se tiene que el número de moléculas que apunta en las direcciones confinadas dentro del ángulo sólido $d\Omega$ indicado por la Figura 1.3, tiene una componente en la dirección del campo igual a $\mu \cos\theta$.

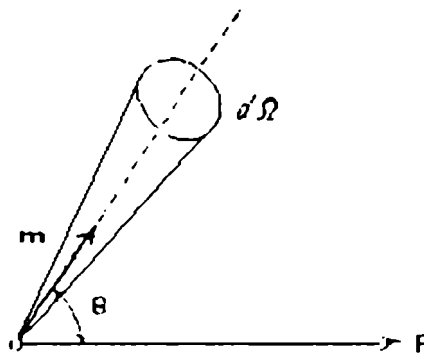


FIGURA 1.3

Posiciones del momento dipolar m en la dirección del ángulo sólido $d\Omega$

Una molécula específica cuyo momento dipolar μ apunta en la dirección de $d\Omega$ tiene una componente de momento dipolar igual a $\mu \cos\theta$ en la dirección del campo. El momento promedio por molécula en la dirección del campo se obtiene calculando la expresión :

$$\bar{m} = \frac{\int A e^{\frac{\mu F}{kT} \cos\theta} \mu \cos\theta d\Omega}{\int A e^{\frac{\mu F}{kT} \cos\theta} d\Omega} \quad [1.25]$$

donde $\int A e^{\frac{\mu F}{kT} \cos\theta} d\Omega$ es el número total de moléculas obtenidas por integración sobre las posibles direcciones y el momento total en la dirección del campo es

$\int A e^{\frac{\mu F}{kT} \cos\theta} \mu \cos\theta d\Omega$. Sustituyendo $\frac{\mu F}{kT} = x$ y $\cos\theta = \xi$ y haciendo uso de la relación $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ se puede escribir:

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{\int_{-1}^{+1} e^{x\xi} \xi d\xi}{\int_{-1}^{+1} e^{x\xi} d\xi} \quad [1.26]$$

Integrando numerador y denominador y simplificando se obtiene:

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \quad [1.27]$$

haciendo $\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = \coth x$ resulta:

$$\frac{\bar{m}}{\mu} = \coth x - \frac{1}{x} = L(x) \quad [1.28]$$

$L(x)$ fue derivada por Langevin (9), para calcular el momento magnético medio de moléculas de gas que presentan un momento magnético. Cuando se grafica $L(x)$ versus x o sea: $\frac{\bar{m}}{\mu}$ versus $\frac{\mu F}{kT}$ la curva es una recta para valores muy pequeños de $\frac{\mu F}{kT}$ mientras que para valores grandes de $\frac{\bar{m}}{\mu}$ se aproxima a 1. El significado físico es que para pequeñas intensidades de campo, los valores usados en medidas ordinarias de permitividad, están dentro de ese rango, y el momento promedio en la dirección del campo es proporcional al campo, mientras que para grandes intensidades de campo ocurren los efectos de saturación.

Para pequeños valores de x , $L(x)$ se puede desarrollar en serie :

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

donde x es muy pequeño y en las condiciones normales de experimentación sólo es necesario considerar el primer término entonces resulta :

$$L(x) = \frac{x}{3} \quad \text{y} \quad \bar{m} = \frac{\mu x}{3} = \frac{\mu^2 F}{3kT} \quad [1.29]$$

El cálculo anterior fue llevado a cabo para un sistema rígido en el cual se supone que el campo externo no induce cambios. El efecto de este momento producido por orientación es añadido al momento inducido, el cual había sido temporariamente despreciado, de tal manera que el momento total en la dirección del campo está dado por :

$$\bar{m} = \alpha_D F + \frac{\mu^2 F}{3kT} = \left(\alpha_D + \frac{\mu^2}{3kT} \right) F \quad [1.30]$$

donde α_D es la polarizabilidad por distorsión, que incluye la atómica y la electrónica, y

$\frac{\mu^2}{3kT}$ es la polarizabilidad por orientación.

La polarización total es :

$$P = N \left(\alpha_D + \frac{\mu^2}{3kT} \right) F \quad [1.31]$$

y usando [1.1], [1.3] y [1.20] es evidente que se obtiene para la polarización molar, una expresión más general que la de Mossotti-Clausius mediante el reemplazo de α_D por α para la polarización molar.

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi N_{AV} \alpha}{3} = \frac{4\pi N_{AV}}{3} \left(\alpha_D + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad [1.32]$$

Debye propuso además un tratamiento general en el cual α_D es expresado como el promedio de las tres polarizabilidades a lo largo de los tres ejes de la molécula tratada como un elipsoide de polarización (3).

La parte de la polarización debida a la distorsión de la molécula P_D por el campo es la polarización inducida y la debida a la orientación del dipolo en el campo la polarización de orientación P_o .

La polarizabilidad α_D puede ser considerada como una medida de la facilidad de desplazamiento de las cargas, inversamente proporcional a la que se puede llamar una fuerza media de ligadura actuante sobre las cargas.

La ecuación [1.22] y el primer término de [1.32] indican que la polarización inducida es igual a la refracción molar.

El índice de refracción se mide ordinariamente para la luz visible, cuya refracción se debe principalmente al desplazamiento de los electrones. Esta parte de la polarización será llamada P_E y depende de la polarizabilidad electrónica α_e .

La permitividad ϵ , por otra parte, se mide en un campo alterno cuya frecuencia es muy baja en comparación con la de la luz. En este campo lentamente alternante los átomos y grupo de átomos en la molécula pueden experimentar desplazamientos y hacer una pequeña contribución a la polarización. Esta se llama P_a y es función de la polarizabilidad atómica α_a .

La otra parte es la polarización por orientación P_o . Suponiendo que el campo eléctrico local no es afectado por el dipolo permanente μ se obtiene la siguiente expresión para la permitividad :

$$\epsilon = 1 + 4\pi N \left(\alpha_D + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \frac{\epsilon + 2}{3} = 1 + 4\pi N \alpha^{EF} \quad [1.33]$$

en la que :

$$\alpha^{EF} = \left(\alpha_D + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \frac{\epsilon + 2}{3} \quad [1.34]$$

es la polarizabilidad efectiva que presenta la molécula cuando está rodeada por otras moléculas idénticas.

Si bien la teoría de Debye fue desarrollada para gases su aplicación a sistemas líquidos fue inmediata (5).

En los líquidos las moléculas están tan próximas entre sí que la interacción entre los dipolos permanentes se vuelve importante. Si, en cambio los dipolos están lo suficientemente separados unos de otros por moléculas no polares, ellas deben comportarse como si estuvieran en estado gaseoso.

Con estas hipótesis se desarrollaron algunos métodos para medir los momentos dipolares en soluciones muy diluidas del componente polar en un solvente no polar.

1.7 MODELO DE ONSAGER

La revisión hecha por Onsager (10) del problema del campo interno produjo un considerable avance en la teorías de dieléctricos. Su planteo vino a solucionar la discrepancia entre los valores de momentos dipolares calculados a partir de soluciones diluidas con la ecuación de Debye y los obtenidos en fase vapor.

Onsager aceptó la propuesta de Debye pero fundamentó su desarrollo en la hipótesis que en los líquidos debe de ser tomada en cuenta la interacción de una molécula con sus alrededores.

La polarización del dieléctrico en el campo eléctrico de la molécula misma da lugar a un campo de reacción, el cual tiende a aumentar la asimetría eléctrica.

El planteo es similar al de la teoría de Debye (4) o sea que para tratar el campo local sobre una molécula adoptó la siguiente descripción: la molécula es tratada como un dipolo puntual polarizable en el centro de una cavidad esférica de dimensiones moleculares en un medio continuo de permitividad estática ϵ . Si N es el número de moléculas por centímetro cúbico, el radio a de la cavidad está determinado por la relación siguiente:

$$\frac{4\pi}{3} Na^3 = 1 \quad [1.35]$$

o sea que la suma de las cavidades esféricas es igual al volumen total del material. Esta suposición en la que la cavidad, donde se sitúa la molécula pueda ser tratada como una

esfera en un medio homogéneo limita la validez de la teoría a materiales en los cuales no hay fuerzas locales.

Introduce además, el concepto de "índice de refracción interno" ($n_D^2 = \epsilon_\infty$) para caracterizar a la molécula con una polarizabilidad dada por

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} a^3 = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} a^3 \quad [1.36]$$

y un momento dipolar en el vacío μ

En un campo eléctrico \mathbf{F} , el momento eléctrico es el vector suma de los momentos dipolares permanente e inducido.

$$\mathbf{m} = \mu \mathbf{u} + \alpha \mathbf{F} \quad [1.37]$$

donde \mathbf{u} denota a un vector unidad en la dirección del eje del dipolo.

El campo interno en la cavidad consiste de dos partes :

- 1) El campo de cavidad \mathbf{G} el cual debería ser producido en la cavidad vacía por el campo externo aplicado, y,
- 2) El campo de reacción \mathbf{R} producido en la cavidad por la polarización que el dipolo induce en sus alrededores.

El cálculo de \mathbf{R} y \mathbf{G} es un problema puramente electrostático.

La solución de las ecuaciones de Laplace permite observar que el campo en la cavidad se puede interpretar como la superposición del campo del dipolo en el vacío, \mathbf{G} , y un campo de reacción uniforme \mathbf{R} dados por :

$$\mathbf{G} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \mathbf{E} = c(\epsilon) \mathbf{E} \quad [1.38]$$

$$\mathbf{R} = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \frac{\mathbf{m}}{a^3} = f(\epsilon) \mathbf{m} \quad [1.39]$$

$c(\epsilon)$ y $f(\epsilon)$ son conocidos respectivamente como: factor de cavidad y factor del campo de reacción, y sus expresiones son :

$$c(\epsilon) = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \quad [1.40]$$

$$f(\epsilon) = \frac{1}{a^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \quad [1.41]$$

La expresión para el campo interno es :

$$\mathbf{F} = \mathbf{G} + \mathbf{R} = c(\epsilon) \mathbf{E} + f(\epsilon) \mathbf{m} \quad [1.42]$$

Esta ecuación establece las condiciones para el equilibrio en el entorno de la molécula, mientras que la condición para el equilibrio interno de la misma está dado en este modelo por la ecuación [1.37].

Si para una dirección instantánea \mathbf{u} del eje del momento dipolar se sustituye en [1.42] el valor de \mathbf{F} de la relación [1.37] se obtiene :

$$\mathbf{m} = \mu_0 \left(1 + \frac{f(\epsilon)\alpha}{1 - f(\epsilon)\alpha} \right) \mathbf{u} + \frac{c(\epsilon)\alpha}{1 - f(\epsilon)\alpha} \mathbf{E} \quad [1.43]$$

Onsager señaló que para calcular la energía efectiva de interacción entre la molécula y el campo no es válida la proposición de Debye, quien considera que la fuerza de orientación es proporcional al valor medio de \mathbf{F} . Puesto que \mathbf{F} depende de la orientación, la cupla de orientación deberá ser calculada para cada dirección de \mathbf{u} .

$$\mathbf{M} = \mathbf{F} \times \mathbf{m} = \mathbf{G} \times \mathbf{m} = c(\epsilon)\mu_0 \left(1 + \frac{f(\epsilon)\alpha}{1 - f(\epsilon)\alpha} \right) \mathbf{E} \times \mathbf{u} \quad [1.44]$$

Al ser \mathbf{R} paralelo al dipolo \mathbf{m} no contribuye a la cupla.

El factor que multiplica a $\mathbf{E} \times \mathbf{u}$ en [1.44] se puede interpretar como el momento dipolar externo, o sea, el dipolo real μ_0 de la molécula por el factor de cavidad $c(\epsilon)$.

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \frac{f(\epsilon)\alpha}{1 - f(\epsilon)\alpha} \right) \quad [1.45]$$

$$\mu^* = c(\epsilon) \mu \quad [1.46]$$

En consecuencia la expresión [1.44] se puede escribir :

$$M = \mu^* E \text{ sen } \theta \quad [1.47]$$

Si W es el trabajo de orientación :

$$M = \frac{\delta W}{\delta \theta} \quad [1.48]$$

$$W = -\mu^* E \cos \theta \quad [1.49]$$

y la orientación media de las moléculas estará dada por la fórmula de Boltzmann.

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int \cos \theta e^{-\frac{W}{kT}} \text{ sen } \theta \, d\theta \, d\varphi}{\int e^{-\frac{W}{kT}} \text{ sen } \theta \, d\theta \, d\varphi} = L\left(\frac{\mu^* E}{kT}\right) \quad [1.50]$$

El resultado es la función de Langevin, y usando idéntica aproximación que en Debye [1.29], para campos de baja intensidad :

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\mu^* E}{3kT} \quad [1.51]$$

usando la expresión [1.43] y reemplazando μ por la ecuación [1.50], la polarización por unidad de volumen queda:

$$\mathbf{P} = N\mathbf{m} = N \left(\frac{\mu\mu^*}{3KT} + \frac{c(\epsilon)\alpha}{1-\alpha} \right) \mathbf{E} \quad [1.52]$$

y de acuerdo con la expresión [1.8], y reemplazando μ y μ^* por las expresiones [1.46] y [1.47] se obtiene :

$$\epsilon = 1 + 4\pi N \left(\frac{\mu\mu^*}{3KT} + \frac{c(\epsilon)\alpha}{1-\alpha} \right) = 1 + 4\pi N \frac{c(\epsilon)}{1-f(\epsilon)\alpha} \left(\alpha + \frac{\mu_o^2}{3KT} \frac{1}{1-f(\epsilon)\alpha} \right) \quad [1.53]$$

La polarizabilidad efectiva en esta teoría adquiere la forma siguiente:

$$\alpha^{EF} = \frac{c(\epsilon)}{1-f(\epsilon)\alpha} \left(\alpha + \frac{\mu_o^2}{3KT} \frac{1}{1-f(\epsilon)\alpha} \right) \quad [1.54]$$

La ecuación [1.53] que representa la teoría de Onsager hizo posible el cálculo de momentos dipolares permanentes de una molécula a partir de la permitividad de un líquido polar si se conocen la densidad y el índice de refracción. El principal problema de cálculo, es el valor elegido para ϵ_α .

Las discrepancias entre los valores de μ observados experimentalmente y los calculados con la ecuación de Onsager provienen de diferentes fuentes: suponer que las moléculas son esféricas, no tener en cuenta las interacciones específicas, aproximar el entorno de la molécula como un continuo homogéneo y considerar que no hay fuerzas direccionales debidas a los alrededores de la molécula de tal forma que el momento dipolar pueda distribuirse de acuerdo a la ley de Langevin.

Entre las incontables mejoras que se han propuesto para aproximar la cavidad a la forma real de las moléculas, basadas en la primitiva teoría de Onsager, vale mencionar las enunciadas por Scholte (11), Ross and Sack (12), J.-M. Thiebaut et al.(13), Weisbecker and C. Ginet (14), C. Grosse and J. L. Greffe (15), G. Bossis (16) entre otras. Por ser la resolución de Scholte la más general, será la única que incluiré en el Capítulo 2.

CONCLUSIONES

Se puede advertir que las teorías originales tanto de Mossotti-Clausius como de Debye fueron desarrolladas para una esfera de volumen definido por la densidad a una dada temperatura. La sugerencia de Debye de generalizar el planteo expresando α_D como el promedio de las tres polarizabilidades a lo largo de los tres ejes de la molécula tratada como un elipsoide de polarización (3), no implicaba modificar la forma de la cavidad.

Onsager también elige una cavidad esférica cuyo volumen igualmente lo obtiene de la densidad, pero manifiesta explícitamente que la forma esférica adoptada por simplicidad y el criterio utilizado para determinar el tamaño de la cavidad pueden ser modificados por otros.

Por otra parte, comparando los campos locales de Mossotti-Clausius-Debye y de Onsager, se advierte que el de Debye es paralelo al campo \mathbf{E} y su valor una constante que depende de ϵ siendo independiente de \mathbf{m} y del tamaño de la cavidad. El campo local de Onsager, en cambio depende del campo \mathbf{E} y de la permitividad como del momento molecular \mathbf{m} y del tamaño de la cavidad y en general no es paralelo ni a \mathbf{E} ni a \mathbf{m} . Como consecuencia las polarizabilidades efectivas son diferentes en los tres modelos, dependiendo en cada caso de las hipótesis formuladas para resolver las ecuaciones del campo eléctrico.

Quise presentar un panorama completo de las teorías clásicas a los efectos de recordar cuáles fueron las hipótesis formuladas en cada caso, acerca de cómo determinar las características geométricas de la cavidad y de qué manera esto influye en los resultados.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*. McGraw-Hill Book Company. 1955. University Microfilms International. Ann Arbor, Michigan, USA. 1979
2. H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics. Dielectric Constant and Dielectric Loss*. Oxford. At the Clarendon Press. London. 1958.

4. P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, Inc. 1929.
5. N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price, M. Davies, *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, Van Nostrand Reinhold Company, London (1969).
6. a) O. F. Mossotti, *Taylor Cientific Memoirs* I, 448 (1837).
b) O. F. Mossotti, *Bibl. Univ. Modena* VI, 193 (1847).
c) O. F. Mossotti, *Modena, Soc. Ital. Mem.* XXIV, 49 (1850).
7. H. A. Lorentz, "Theory of Electrons". *Ann. Physik*, 9, 641 (1880)
8. L. Lorenz, *Ann. Physik* 11, 70, (1880)
9. P. Langevin, *J. Phys.*, [4]4, 678 (1905); *Ann. Chim. et Phys.*, [8] 5, 70 (1905).
10. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
11. Th. G. Scholte, *Physica* XV, 5-6, 437-449; *ibid*, 450-458 (1949).
12. I. G. Ross and R. A. Sack, *Proc. Phys. Soc.*, 63 B, 893-897, 1950; 64 B, 620, 1951.
13. J.-M. Thiebaut, J. L. Rivail and J. Barriol, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1253-1264 (1971).
14. A. Weisbecker and C. Ginet, *J. Chim. Physique*, 66(2), 226-231(1969).
15. C. Grosse and J. L. Greffe, *Le Journal de Physique*, 37 (1976) 115-121; *J. Chim Phys* 11-12, 1297-1308 (1975).
- 16 G. Bossis, *Molecular Physics*, 47(6), 1317-1332(1982),.

CAPITULO 2

ELECCIÓN DE LA FORMA Y DEL TAMAÑO DE LA CAVIDAD PARA LÍQUIDOS PUROS

2.1 INTRODUCCIÓN

El estudio del comportamiento dieléctrico de líquidos ha despertado interés, fundamentalmente por la posibilidad de llegar a conocer parámetros moleculares a partir de mediciones de propiedades físicas macroscópicas tales como la permitividad (ϵ), el índice de refracción (n) y la densidad (δ).

El momento dipolar (μ) y las polarizabilidades atómica (α_a) y electrónica (α_c) son algunas de las magnitudes microscópicas que pueden ser calculadas, utilizando un modelo adecuado, conociendo ϵ , n y δ .

Destacados investigadores, como Mossotti (1), Clausius (2), Debye (3), Onsager(4), Kirkwood (5), Scholte (6), Fröhlich (7), realizaron valiosos aportes para la mejor descripción de la estructura de los líquidos en el marco de las mediciones dieléctricas.

Las teorías que desarrollaron pueden clasificarse en dos grupos : los modelos de cavidad y los modelos estadísticos.

Me ocuparé sólo de los que constituyen el primer grupo mencionado.

Todos aquellos tratamientos que utilizan el modelo de cavidad tropiezan con una dificultad importante: determinar correctamente la forma y el tamaño de la cavidad.

En estos modelos, el criterio adoptado para elegir tanto la forma como el tamaño de la cavidad es fundamental, porque los resultados dependen explícitamente de las características geométricas de la misma. En su origen, todos los modelos de cavidad fueron desarrollados para simetría esférica y sus puntos vulnerables se centraron entre otros en los siguientes argumentos :

- a) las moléculas no son esféricas por lo tanto su orientación en la cavidad no es indistinta,
- b) la cavidad considerada no está rodeada por un medio continuo, sino por un conjunto discreto de partículas.

El problema de la forma fue solucionado exitosamente por Ross y Sachs (8) y Scholte (9) al resolver las ecuaciones del campo eléctrico en armónicos elipsoidales, con lo cual es posible acercarse a una representación más verosímil de las moléculas, posteriormente Halloy y Mechetti(9), Weisbecker and Ginet (10), Thiebaut et al.(11), Grosse y Greefe (12), Bossis (13), Pandya et al. (14) basándose en estos resultados obtuvieron expresiones para describir la permitividad. En cuanto al tamaño de la cavidad, éste fue abordado por Bottcher (15, 16, 17), calculando independientemente la polarizabilidad y el radio, sin poner la restricción de que una única molécula se ubique dentro de ella. También, acerca del tamaño, se encuentran numerosos trabajos, Linder and Hoernschmeyer (18), Ehreson (19), Huiszoon (20), Salas et al. (21), Jori et al. (22), Sharp et al.(23), Legrand and Gaines, Jr. (24) en los que se discute el problema para líquidos puros. No obstante aún hoy el radio es estimado habitualmente utilizando la relación propuesta por Onsager, a pesar de que en su trabajo del año 1936, deja abierta la posibilidad de elegir otro criterio para decidir el valor del radio de la cavidad.

Debido a que la introducción del campo de reacción sirve para describir más acertadamente las propiedades dieléctricas, sólo trataré las hipótesis de Onsager para representar geoméricamente a la cavidad.

Sin ánimo de poner en duda la calidad de otros trabajos realizados para solucionar el problema de la cavidad dieléctrica, elegí para calcular la forma el desarrollado por Scholte, y planteé un método simple para determinar el volumen de la cavidad dieléctrica.

2.2 ACERCA DE LA ELECCIÓN DE LA FORMA

La mayoría de las moléculas se apartan de la forma esférica, sin embargo, para una gran parte de ellas es fácil encontrar un elipsoide que las contenga, y al elegir una cavidad elipsoidal la descripción se acerca más a la situación real.

Scholte (9) adaptó la forma de la cavidad a la geometría molecular, considerando un elipsoide de semiejes a_1 , a_2 y a_3 y permitividad ϵ_2 inmerso en un medio isótropo con permitividad ϵ_1 y en el que hay un campo homogéneo \mathbf{E} . El elipsoide puede estar ubicado de tal manera que por ejemplo, el eje de longitud $2a_i$ esté en la dirección del campo externo \mathbf{E} . El cálculo del campo \mathbf{G} dentro del elipsoide se obtiene resolviendo las ecuaciones de Laplace del problema electrostático en armónicos elipsoidales y su solución en el elipsoide, es un campo homogéneo, paralelo al campo externo y con una intensidad dada por:

$$\mathbf{G}_i = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_1 + (\epsilon_2 - \epsilon_1) A_i} \mathbf{E} \quad [2.1]$$

en donde A_i representa a los llamados factores de forma elipsoidal o de anisotropía que se definen como sigue :

$$A_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_i^2)((s + a_1^2)(s + a_2^2)(s + a_3^2))^{\frac{1}{2}}} \quad [2.2]$$

para : $i = 1, 2, 3$

Así para cada elipsoide existen tres números que dependen solamente de la relación entre los ejes del elipsoide y no de la magnitud de los mismos. Los valores de A_i conducen a la relación:

$$A_1 + A_2 + A_3 = 1 \quad [2.3]$$

Si se considera una esfera, $A_1 = A_2 = A_3 = 1/3$, y se obtiene la bien conocida expresión [1.38] para el campo de cavidad.

Para calcular el campo de reacción de un dipolo dentro de un elipsoide y paralelo a uno de los ejes principales, Scholte siguió el siguiente método: imaginó un elipsoide cuya polarizabilidad está igualmente distribuida sobre todo el volumen, con una única permi-

tividad ϵ_c (constante dieléctrica interna). Las polarizabilidades del elipsoide en la dirección de cada eje son α_1 , α_2 y α_3 , y se pueden definir como la relación del dipolo inducido en el elipsoide, cuando éste último es introducido en un campo homogéneo en el vacío, y la intensidad de este campo. Como para lo que Scholte denomina campos pequeños todas las posibilidades de orientación son equivalentes, entonces:

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} \quad [2.4]$$

Si el elipsoide está colocado en el vacío con un campo externo paralelo al primer eje, la intensidad del campo en el elipsoide es:

$$\mathbf{G}_{v_1} = \frac{1}{1 + (\epsilon_c - 1)A_1} \mathbf{E} \quad [2.5]$$

y el dipolo inducido en el elipsoide tiene la siguiente expresión:

$$\mu_v = \frac{4\pi}{3} a_1 a_2 a_3 \frac{\epsilon_c - 1}{4\pi} \frac{1}{1 + (\epsilon_c - 1) A_1} \mathbf{E} \quad [2.6]$$

$$\text{Además :} \quad \mu_v = \alpha_1 \mathbf{E} \quad [2.7]$$

Combinando la ecuaciones [2.6] y [2.7] se obtiene:

$$\alpha_1 = \frac{a_1 a_2 a_3}{3} \frac{\epsilon_c - 1}{1 + (\epsilon_c - 1) A_1} \quad [2.8]$$

y despejando :

$$\epsilon_c = \frac{a_1 a_2 a_3 + 3 (1 - A_1) \alpha_1}{a_1 a_2 a_3 - 3 A_1 \alpha_1} \quad [2.9]$$

Si el mismo elipsoide está en un medio que tiene permitividad ϵ en idénticas condiciones que antes, el campo en el elipsoide es:

$$\mathbf{G} = \frac{\epsilon}{\epsilon + (\epsilon_c - \epsilon) A_1} \mathbf{E} \quad [2.10]$$

En estas condiciones el dipolo inducido resulta:

$$\mu_v = \frac{4\pi}{3} a_1 a_2 a_3 \frac{\epsilon_c - 1}{4\pi} \frac{\epsilon}{\epsilon + (\epsilon_c - \epsilon) A_1} \mathbf{E} \quad [2.11]$$

Sustituyendo ϵ_c por [2.9] queda:

$$\mu_v = \frac{\epsilon}{\epsilon + (1 - \epsilon) A_1} \alpha_1 \frac{1}{1 - \frac{3\alpha_1}{a_1 a_2 a_3} \frac{A_1 (1 - A_1) (\epsilon - 1)}{\epsilon + (1 - \epsilon) A_1}} \mathbf{E} \quad [2.12]$$

Esto significa que el momento dipolar inducido es mayor en el elipsoide cuando está en un medio de permitividad ϵ que en el vacío.

Si un cierto dipolo \mathbf{m} con polarizabilidad α , origina un campo de reacción $f \mathbf{m}$ paralelo a él, el resultado es que el dipolo aumente en un factor $\frac{1}{1 - f \alpha}$. Si se toma una cavidad elipsoidal el factor del campo de reacción es:

$$f_1 = \frac{3}{a_1 a_2 a_3} \frac{A_1 (1 - A_1) (\epsilon - 1)}{\epsilon + (1 - \epsilon) A_1} \quad [2.13]$$

Entonces el campo de reacción es:

$$\mathbf{R} = \frac{3}{a_1 a_2 a_3} \frac{A_1 (1 - A_1) (\epsilon - 1)}{\epsilon + (1 - \epsilon) A_1} \mu \quad [2.14]$$

En el caso de una esfera $A_1 = A_2 = A_3 = 1/3$ y esta expresión se convierte en [1.39]. Si se sigue igual razonamiento que en la teoría de Onsager, ecuaciones [1.42] a [1.52] y se considera la relación [2.4], se obtiene la polarizabilidad efectiva en este modelo:

$$\alpha^{EF} = \sum_{i=1}^{i=3} \frac{c_i}{(1 - f_i \alpha_i)} \left[\frac{\alpha_i}{3} + \frac{\mu_i^2}{3kT(1 - f_i \alpha_i)} \right] \quad [2.15]$$

donde f_i es una generalización de [2.13] y c_i es el llamado factor de cavidad:

$$c_i = \frac{\epsilon}{\epsilon + (1 - \epsilon)A_i} \quad [2.16]$$

Si se considera ϵ_c con el mismo criterio que Onsager ($\epsilon_c = \epsilon_\infty = n_D^2$), la polarizabilidad electrónica α_i es:

$$\alpha_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{3} \frac{(n_D^2 - 1)}{(1 + (n_D^2 - 1)A_i)} \quad [2.17]$$

En la ecuación [2.15] el momento dipolar μ_i está dirigido en la dirección del eje i y los ejes principales del tensor de la polarizabilidad α_i coinciden con los ejes del elipsoide. Cuando las especies son esféricas todos los factores de forma elipsoidales tienen el valor $1/3$ y α^{EF} se reduce al valor obtenido cuando se usa la teoría de Onsager sin anisotropía [1.54].

Si se comparan los resultados usando anisotropía respecto de los obtenidos con cavidad esférica se puede ver que en ambas descripciones tanto r^3 [1.35] como $a_1 a_2 a_3$ sólo aportan información acerca del tamaño de la cavidad y no de su forma. La forma está incluida exclusivamente a través de los coeficientes de despolarización A_i .

Además, el producto de los semiejes del elipsoide abc , se puede expresar en función del volumen molecular V_{mol} .

$$a_1 a_2 a_3 = \frac{3}{4\pi} V_{mol} \quad [2.18]$$

Por lo tanto se puede observar que para determinar una cavidad más cercana a la real es necesario tener en cuenta el tamaño de la misma.

2.3 ACERCA DE LA ELECCIÓN DEL TAMAÑO

Dentro de los modelos de cavidad, merece un lugar especial la teoría de Onsager que, al modificar el campo local incluyendo el campo de reacción, hizo posible obtener momentos dipolares en soluciones concentradas o en líquidos puros, siempre que los líquidos estudiados no presentasen asociaciones ni interacciones no específicas importantes, ya que estas interacciones no quedan incorporadas en el modelo. Si bien los modelos estadísticos (5, 7) incluyen la correlación de orientación de las moléculas de los alrededores, desprecian las correlaciones entre las posiciones de las moléculas y los momentos inducidos sobre ellas, manteniendo sólo las interacciones no específicas. Sólo si la distribución molecular en el líquido es suficientemente conocida, los resultados derivados de estos modelos estadísticos estarán de acuerdo con el comportamiento experimental. En la práctica no resulta fácil conocer las interacciones moleculares, por lo que en muchos casos su aplicación se hace imposible (25). A pesar de las simplificaciones que tiene el modelo de Onsager, los resultados obtenidos permiten una buena descripción para una gran cantidad de sustancias en el estado líquido.

La inclusión del campo de reacción permitió calcular con bastante éxito momentos dipolares de líquidos no asociados, sin embargo en líquidos asociados los valores obtenidos a través de sus hipótesis se alejan considerablemente de los encontrados experimentalmente por otros métodos.

El tamaño de la cavidad es tomado habitualmente usando la relación propuesta por Onsager:

$$\frac{4\pi}{3} N r^3 = 1 \quad [2.19]$$

en la que a cada molécula se le asocia una esfera de radio r obtenido de la densidad ρ y donde N es el número de moléculas por unidad de volumen.

Este radio promedio obtenido de la densidad contiene implícitamente la totalidad de las interacciones intermoleculares, algunas de las cuales, no están presentes en la descripción de Onsager. En consecuencia el radio sobre el que se establece el equilibrio de las fuerzas eléctricas no puede ser el mismo que el obtenido de la densidad, por lo tanto: es necesario diferenciar entre la cavidad dieléctrica y la cavidad determinada por la densidad.

Sugiero un criterio para evaluar el radio de la cavidad, utilizando datos experimentales de permitividad, índice de refracción y densidad, a dos temperaturas, para un líquido puro que permite calcular las polarizabilidades electrónicas y los momentos dipolares de diferentes compuestos obteniendo valores que se acercan a los informados en distintos trabajos. El radio calculado da además, información acerca de la distancia a la molécula a partir de la cual el medio se comporta como un continuo.

2.3.1 MÉTODO DE CÁLCULO

Tomando como punto de partida el trabajo original de Onsager, he modificado su criterio para calcular el radio de la cavidad por el siguiente :

$$z N r_z^3 = 1 \quad [2.20]$$

donde z es un parámetro característico para cada componente, que tiene que ver con las fuerzas interactuantes y que supongo se mantiene constante con el cambio de temperatura (N y r dependen de la temperatura a través de la densidad). Este parámetro estaría relacionado con la distribución de cargas, y encerraría información acerca de las interacciones específicas intermoleculares.

Si $z < 1$ no se pueden aplicar las hipótesis de Onsager y la aproximación no es válida porque se estaría tomando un radio menor que el radio molecular.

Si $z > 1$ la ecuación [2.20] asegura que en la cavidad hay una sola molécula y el valor de z da flexibilidad para obtener r en base a datos experimentales.

Si $z \cong z_0 = \frac{4\pi}{3}$ coincide con la aproximación de Onsager y se satisface la ecuación [2.19] en consecuencia, los resultados son los mismos que en aquella aproximación. Si $z < z_0$ ($z > z_0$) el radio sobre el cual se calcula el campo de reacción es mayor (menor) que el calculado con [2.19].

A una temperatura T dada, las ecuaciones de Onsager sin anisotropía, a frecuencias ópticas y frecuencias bajas para un líquido puro se pueden escribir como sigue :

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi N c_n \alpha_c}{1 - f_{r_n} \alpha_c} \quad [2.21]$$

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi N c_e}{1 - f_{r_e} \alpha_{ea}} \left\{ \alpha_{ea} + \frac{\mu^2}{[3kT(1 - f_{r_e} \alpha_{ea})]} \right\} \quad [2.22]$$

donde:

$$\alpha_{ea} = \alpha_c + \alpha_a ; \quad c_n = \frac{3n^2}{2n^2 + 1} ; \quad c_e = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} ; \quad f_{r_n} = \frac{1}{r^3} \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \quad y$$

$$f_{r_e} = \frac{1}{r^3} \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \quad [2.23]$$

Defino :

$$f_r^* = \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} ; \quad f_c^* = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \quad [2.24]$$

Reemplazando en las ecuaciones [2.23], r^3 por r_z^3 en función de N y z (ver [2.20]) resulta :

$$f_n = N z f_n^* \quad y \quad f_e = N z f_e^* \quad [2.25]$$

Entonces, las ecuaciones [2.21] y [2.22] pueden ser escritas en función de z :

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi N c_n \alpha_e}{1 - N z f_n^* \alpha_e} \quad [2.26]$$

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi N c_e}{1 - N z f_e^* \alpha_{ea}} \left\{ \alpha_{ea} + \frac{\mu^2}{[3kT(1 - N z f_e^* \alpha_{ea})]} \right\} \quad [2.27]$$

Teniendo en cuenta que en la mayoría de los compuestos la polarizabilidad atómica es a lo sumo un 5% del valor de la polarizabilidad electrónica, para facilitar los cálculos supondré $\alpha_a \ll \alpha_e$ entonces $\alpha_{ea} \cong \alpha_e$.

Reemplazando en [2.27] el valor de α_{ea} despejado de [2.26] y reagrupando, se obtiene la siguiente ecuación cuadrática en z:

$$z^2 a_z + z b_z + c_z = 0 \quad [2.28]$$

donde :

$$a_z = (f_n^* - f_e^*)^2 - 4\pi N \frac{c_e f_n^{*2} \mu^2}{(\epsilon - 1) 3kT} \quad [2.29]$$

$$b_z = 4\pi (f_n^* - f_e^*)^2 \left[\frac{2c_n}{(n^2 - 1)} - \frac{c_n}{(\epsilon - 1)} \right] - \frac{(4\pi)^2 N c_e 2c_n f_n^* \mu^2}{(n^2 - 1)(\epsilon - 1) 3kT} \quad [2.30]$$

$$c_z = \left(\frac{4\pi c_n}{(n^2 - 1)} \right)^2 - \left[\frac{(4\pi)^2 c_e c_n}{(n^2 - 1)(\epsilon - 1)} \right] - \frac{(4\pi)^3 N c_e c_n^2 \mu^2}{(n^2 - 1)^2 (\epsilon - 1) 3kT} \quad [2.31]$$

Se observa que los coeficientes de la ecuación dependen de la permitividad, el índice de refracción, la densidad, la temperatura y el momento dipolar.

Resolviendo por métodos iterativos el sistema de ecuaciones que surge de escribir [2.28] a dos temperaturas, se obtienen los valores de z y μ y con ellos se puede calcular la polarizabilidad de distorsión de la molécula.

2.3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para algunos compuestos calculé tanto z como μ resolviendo la ecuación [2.28] para varios pares de datos cubriendo un rango de temperaturas de unos $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Comprobé que los valores de z y μ mantienen su constancia dentro de los límites impuestos por los errores experimentales, teniendo en cuenta la gran dispersión de valores que se encuentran en los distintos trabajos.

El volumen de la cavidad dieléctrica calculado con r_z es en el caso de los alcoholes un 40% del volumen calculado con la ecuación [2.19].

Con el método propuesto obtuve los momentos dipolares de un grupo de moléculas con datos de ϵ , n y δ de la literatura y los valores calculados figuran en la Tabla 2.1. En ella se aprecia que los valores de z tienden a ser grandes para los alcoholes y el agua.

Una vez obtenido z , el radio sobre el cual se calcula el campo de reacción queda determinado por [2.20] y es el radio promedio a partir del cual el medio se muestra como continuo.

El parámetro z condiciona el radio de la cavidad para que junto con la polarizabilidad y el momento dipolar calculados, se establezca el equilibrio de los campos eléctricos en el entorno de la molécula.

2.3.3 COMENTARIOS

Este método permite calcular el momento dipolar de un compuesto líquido en estado puro con datos del mismo a dos temperaturas, sin necesidad de tener que diluirlo en otro compuesto no polar, evitando con esto la presencia de interacciones entre soluto y solvente, a menudo desconocidas. Presenta la ventaja de que las interacciones involucradas son sólo las producidas por moléculas idénticas a la que se estudia, generando un entorno dieléctrico que conserva características atribuibles únicamente a ese compuesto.

Debo destacar que es necesario contar con valores de alta precisión de permitividad, índice de refracción y densidad para obtener un parámetro z con el que se puedan reproducir las propiedades moleculares.

Lamentablemente no pude extender este método al caso de soluciones, porque al variar con la concentración el valor de z para cada especie en la cavidad, comprobé que si se usaba un valor de z obtenido como promedio pesado de los z individuales no se reproducían los resultados experimentales.

TABLA I.

Valores de z, momentos dipolares y polarizabilidades electrónicas calculadas a partir de datos experimentales de la literatura.

Componente	z	μ_{cal} [D]	α_{cal} [A ³]	$\mu_{lit.}$ [D]	Ref.	$\alpha_{lit.}$ [A ³]	Ref.
Bromobenceno	1.075	1.667	15.243	1.70 _g , 1.55 _{cx}	15. 23, 27. 28	12.3	6
2-Nitropropano	1.133	4.580	9.181	3.73 _g	27	-	-
Clorobenceno	1.241	1.756	13.747	1.71 _g , 1.69 _g , 1.72- 2.03 _g , 1.70 _g	6. 15. 27. 29	11.6	6
1-Bromopropano	1.983	2.210	9.951	2.07 _g , 1.93-1.97 _b	27	-	-
1-Nitropropano	2.128	4.061	9.011	3.59 _g , 2.69 _b	27	-	-
Trietilamina	2.151	0.816	14.044	0.61 _g	15	-	-
Anilina	2.677	1.685	12.918	1.53 _g , 2.38 _g - 1.53 _b	15. 27	11.2 11.53	6, 30
2-Bromopropano	3.404	2.274	9.679	2.08 _{CCl4}	27	-	-
1,2 Dimetoxi- etano	3.443	2.1519	9.692	1.71 _b	27	-	-
Cloroformo	3.714	1.268	8.580	1.04 _g -1.13 _b	27	7.50	6
Fenol	4.561	1.168	8.433	1.02 _g -1.45 _b	27	11.2	6
Nitrobenceno	4.912	3.932	12.617	4.03 _b -4.23 _g , 4.20 _g	27. 29	12.4	6
2-Metoxietanol	5.378	2.594	7.420	2.05 _b . 2.04 _d	27	-	-
Acetona	5.600	2.865	6.244	2.88 _g , 1.29-2,93 _g	23. 27	6.03, 6.39	6, 23
Dietileter	5.839	1.323	8.65	1.13-1.22 _{cx}	27	-	-

Componente	z	μ_{cal} [D]	α_{cal} [A ³]	$\mu_{lit.}$ [D]	Ref.	$\alpha_{lit.}$ [A ³]	Ref.
Diclorometano	6.006	1.548	6.10	1.59 _b , 1.62 _g	27, 28	-	-
Etilbenceno	6.573	0.360	13.20	0.370 _g	27	-	-
Nitrometano	9.134	2.551	4.476	3.56 _g - 2.44 _{cx}	27	-	-
Anisol	10.392	0.827	10.392	1.25 _g	27	-	-
1,1,1-Tricloroetano	10.412	1.240	8.929	1.78 _g , 1.69 _g	15, 31	-	-
Etilacetato	10.435	1.255	7.837	1.55-1.70 _{cx}	27	-	-
Metanol	11.090	1.990	2.930	1.70 _g - 2.87 _l	27	-	-
1,2-Etanodiol	11.245	2.001	4.856	2.28 _l - 2.31 _d	27	-	-
Acetic Acid	11.640	0.925	4.484	0.83-0.94 _{dimer}	27	5.1	23
Etanol	12.228	1.790	4.374	1.44-1.88 _g , 1.66 _l , 1.69 _g	27, 23	-	-
1-Propanol	13.068	1.648	5.441	1.55-1.58 _g , 3.09 _l	27	-	-
Agua	13.541	1.690	1.276	1.80-1.88 _g , 1.76 _b , 1.86 _g	27, 32	1.444	32
2-Propanol	13.760	1.526	5.832	1.66 _g , 1.58 _g - 3.09 _l	23, 27	6.97	21
Acetonitrilo	15.214	1.688	3.689	3.91 _g 3.44 _b	27	-	-
1-Hexanol	15.260	1.324	7.817	1.40-1.54 _{cx} , 1.55 _l	27	-	-
1-Butanol	16.688	1.178	6.854	1.05-1.45 _{cx} , 1.75 _l	27	-	-
2-Butanol	17.302	1.084	6.786	1.24 _{cx} , 2.72 _l	27	-	-
1-Pentanol	17.635	1.025	8.058	1.42 _{cx} -1.70	27	-	-
1-Octanol	18.247	0.962	11.932	1.40-1.63 _{cx}	27	-	-
Isobutanol	18.562	1.014	6.674	1.43-2.85 _{cx}	27	-	-

g : fase gaseosa; cx, b, d, CCl₄ : en solución diluida con ciclohexano, benceno, dioxano, tetracloruro de carbono, l : líquido.

BIBLIOGRAFÍA

1. a) O. F. Mossotti, *Taylor Scientific Memoir I*, 1937, 448-469.
b) O. F. Mossotti, *Bibli. Univ. Archives VI*, 1847, 193-198.
c) Modena, *Soc. Ital. Mem. XXIV*, 1850, 49-70.
2. R. Clausius, *La Théorie Mécanique de la Chaleur*, Paris, 1869, Vol. 2.
3. P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, Inc. 1929.
4. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1486-1493.
5. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 7, 911, (1939)
6. Th. G. Scholte, *Physica XV* (1949), 5-6, 437-449.
7. H. Fröhlich, *Theory of dielectrics*, Oxford, At the Clarendon Press, Second edition, London, 1958.
8. I. G. Ross and R. A. Sack, *Proc. Phys. Soc.*, 63 B, 893-897, 1950; 64 B, 620, 1951.
9. C. P. J. Halloy and M. Mechetti, *Anales Asoc. Quim. Argentina*, 69, 131-146 (1981).
10. J.-M. Thiebaut, J. L. Rivail and J. Barriol, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1253-1264 (1971).
11. A. Weisbecker and C. Ginet, *J. Chim. Physique*, 66(2), 226-231 (1969).
12. C. Grosse and J. L. Greffe, *Le Journal de Physique*, 37 (1976) 115-121; *J. Chim Phys* 11-12, 1297-1308 (1975).
13. G. Bossis, *Molecular Physics*, 47(6), 1317-1332 (1982).
14. T. P. Pandya, L. M. Bali and P. Jha, *Phys. Chem. Liq.*, 19, 155-161 (1988)
15. C. J. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam, 1953, Vol. I, 181-189.
16. C. J. Böttcher, *Rec. Trav. Chim.* 62, 325 (1943).
17. C. J. Böttcher, *Rec. Trav. Chim.* 64, 15-18 (1945).
18. B. Linder and D. Hoernschemeyer, *J. Chem. Phys.* 46(2), 784-790 (1967).
19. S. Ehrenson, *J. Comput. Chem.*, 5(1), 56-63 (1984).
20. C. Huiszoon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 85(6), 727-739 (1989).
21. J. A. Salas, L. Scida, G. C. Pollora and M. Katz, *Anales Asoc. Quim. Argentina*, 79(1), 59-66 (1991).
22. M. Jhori, G. K. Jhori and J. A. Roberts, *Phys. Chem. Liq.*, 24, 71-77 (1991).

23. K. Sharp, A. Jean - Charles and B. Honig, *J. Phys. Chem.* 96(9), 3822-3828 (1992).
24. D. G. Legrand and G. L. Gaines, Jr., *J. Phys. Chem.*, 98(18), 4842-4844 (1994).
25. cf. ref. 15 page 160.
26. J. J. Riddick and W. B. Bunger "*Organic solvents: Physical Properties and Methods of Purification*", 3rd. Edition, Wiley Interscience, New York (1970)
27. A. L. Mc Clellan, "*Tables of Experimental Dipole Moments*" ,Vol. 2, Rahara Enterprises. Cal. U.S.A. (1974).
28. J. J. Makosz, *Chem. Physics* 155, 285-290 (1991).
29. J. J. Makosz, *J. Chem. Phys.* 87(10), 6053-6059 (1987).
30. R. J. Le Fèvre, L. Radom and G. L. D. Ritchie, *J. Chim. Soc. (B)* 913-917 (1969).
31. R. Finsy and R. Van Loon, *J. Phys. Chem.*, 80(25), 2783-2788 (1976)).
32. P. Barnes, J. L. Finney, J. D. Nicolás and J. E Quinn, *Nature* 282, 459 (1979)

CAPÍTULO 3

PERMITIVIDAD DE SOLUCIONES

3.1 INTRODUCCIÓN

La descripción de los procesos físicos se aborda formulando hipótesis que responden a un modelo simplificado. Los planteos que mencioné en los apartados anteriores, fueron concebidos sobre la base de sistemas homogéneos compuestos por una única especie de moléculas y propiedades moleculares como la polarizabilidad α_D o el momento dipolar μ de sustancias puras, que se pueden obtener a partir de medidas de permitividad e índice de refracción.

Los valores de polarizabilidad y momento dipolar no se miden en forma directa sino que se calculan a partir de modelos considerados apropiados. Como en la mayoría de los estudios físicos, las aproximaciones que es necesario hacer juegan un papel fundamental en los resultados obtenidos.

La naturaleza nos presenta en general sistemas complejos, no homogéneos y constituidos por innumerables especies distintas, cuyos comportamientos no son reproducidos fielmente por los modelos desarrollados para líquidos puros, debido a que aparecen interacciones entre especies diferentes que, en general, no existían para el líquido puro. Así, cuando se trata de calcular α y μ a partir de los modelos de Debye(1) u Onsager (2), se obtienen valores que involucran interacciones, que según la teoría no fueron tomadas en cuenta, por ejemplo μ presenta valores diferentes al μ_0 obtenido en fase vapor, pudiendo ser menor o mayor, dependiendo del tipo de interacción que esté presente.

La copiosa información que existe acerca de las sustancias puras se puede usar para describir los sistemas que resultan cuando esas sustancias se mezclan. A pesar de que en algunos casos los resultados son aceptables, la mayoría de los sistemas se aparta del

comportamiento definido como ideal, o sea del descripto únicamente por las sustancias puras.

Para conseguir una descripción adecuada de las mezclas se deberían hacer planteos que contemplen la mayor cantidad de interacciones entre las distintas especies entre sí, hayan estado éstas en el líquido puro o se hayan formado al realizarse la mezcla. Lamentablemente, cuando se estudia un sistema en particular, la información acerca de las interacciones, disponible en la literatura es a menudo incompleta; por lo tanto, esto obliga a hacer nuevas aproximaciones.

En general la extensión de las ecuaciones descriptas para líquidos puros a mezclas se hace sin demostración.

En el Capítulo 1, expuse los principales modelos de cavidad, en los que se basa una parte de las discusiones sobre dieléctricos. En general, sus propios autores generalizaron las ecuaciones descriptas para líquidos puros al caso de soluciones. Incluyo a continuación un resumen de los mismos y además un tratamiento desarrollado en este grupo de trabajo para el estudio de mezclas.

3.2 MODELO DE MOSSOTTI-CLAUSIUS-DEBYE

Partiendo de la suposición de que los cálculos de Mossotti (3) y Clausius (4) pueden ser aplicados para todas las concentraciones, Debye escribió para mezclas binarias la siguiente expresión:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \left(\frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\delta} \right) = P_1 x_1 + P_2 x_2 = P_s \quad [3.1]$$

donde ϵ y δ son la permitividad y la densidad de la solución, M el peso molecular, x la fracción molar, y P_s la polarización molar que satisface la ecuación [1.23]. Los subíndices 1 y 2 se refieren a los componentes y s a la solución.

Si se supone que las distintas moléculas hacen contribuciones independientes, la polarización para una mezcla de i componentes se puede escribir:

$$\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}\right) \frac{M}{\delta} = \frac{4\pi}{3} N_{AV} \sum_{i=1}^i \alpha_i \quad [3.2]$$

donde α_i es la polarizabilidad de cada componente y M es el peso molecular promedio definido como: $\sum_{i=1}^i x_i M_i$ siendo x_i la fracción molar de la componente i . Por otra parte, suponiendo que las distintas moléculas hacen contribuciones independientes la polarización para una mezcla de i componentes puede escribirse :

$$P = \sum_{i=1}^i N_i \alpha_{T_i} \quad [3.3]$$

El modelo de Mossotti-Clausius-Debye considera que cada molécula de i está incluida en una cavidad rodeada de un continuo cuya permitividad es la permitividad ϵ de la solución y su momento dipolar total es :

$$\mathbf{m}_z = \alpha_T \mathbf{E}_{loc} = \alpha_T \frac{\epsilon + 2}{3} \mathbf{E} \quad [3.4]$$

y la permitividad de la solución se escribe entonces :

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{(\epsilon + 2)}{3} \sum_{i=1}^i N_i \alpha_{T_i} \quad [3.5]$$

$$\alpha_{T_i} = \alpha_{ca_i} + \frac{\mu_i^2}{3kT} \quad [3.6]$$

y la polarizabilidad efectiva resulta:

$$\alpha_{T_i} = \frac{(\epsilon + 2)}{3} \sum_{i=1}^i \left(\alpha_{ca_i} + \frac{\mu_i^2}{3kT} \right) \quad [3.7]$$

reemplazando en [3.5] el valor α_{T_i} según [1.19] y como $\frac{N_i}{N_{i,p}}$ es ϕ_i se obtiene ,

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \sum_{i=1}^i \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \phi_i \quad [3.8]$$

La aplicación de este modelo al estudio de mezclas mostró limitaciones ya que se observaron cambios con la concentración, en la polarización molar de moléculas polares manifestación que según Debye da cuenta de procesos de asociación en tales soluciones. No obstante esa ecuación aún se sigue usando para describir el comportamiento de soluciones de compuestos de baja polaridad.

3.3 MODELO DE ONSAGER

El completo trabajo de Onsager del año 1936 (2) contiene un párrafo especialmente dedicado a la extensión del modelo a soluciones, donde discute la validez de las aproximaciones.

Explícitamente, Onsager extendió su modelo a una solución que contiene N_1, \dots, N_i moléculas esféricas de diferentes especies, con radios r_1, \dots, r_i , polarizabilidades $\alpha_1, \dots, \alpha_i$ y momentos dipolares μ_1, \dots, μ_i respectivamente. Introdujo los índices de refracción internos individuales n_1, \dots, n_i por medio de la relación :

$$\alpha_i = r_i^3 \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = r_i^3 \frac{\epsilon_{\infty i} - 1}{\epsilon_{\infty i} + 2} \quad [3.9]$$

y donde la fracción en volumen se obtiene de :

$$\phi_i = N_i \frac{4\pi}{3} r_i^3 \quad [3.10]$$

de acuerdo con las ecuaciones [1.45] y [1.46], el momento dipolar depende de la constante dieléctrica del entorno, siendo μ_{0i} los momentos eléctricos en el vacío.

La relación fundamental electrostática [1.17] junto con las ecuaciones [1.35], [1.53] y [3.10] conducen a la ecuación :

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \sum_{i=1}^i \phi_i \frac{3\varepsilon (n_i^2 - 2)}{n_i^2 + 2\varepsilon} + 4\pi \sum_{i=1}^i N_i \frac{\mu_i \mu_i^*}{3kT} \quad [3.11]$$

Si se reemplazan en [3.11] los valores de μ_i y μ_i^* por las expresiones [1.45] y [1.46] y se reordena para poder comparar la expresión de la polarizabilidad de la solución con la del líquido puro [1.54] se obtiene la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \sum_{i=1}^i N_i \left(\frac{c(\varepsilon) \alpha_i}{1 - \alpha_i} + \frac{\mu_i \mu_i^*}{3KT} \right) = \quad [3.12]$$

$$1 + 4\pi \sum_{i=1}^i N_i \frac{c(\varepsilon)}{1 - f_i(\varepsilon)\alpha_i} \left(\alpha_i + \frac{\mu_{oi}^2}{3KT} \frac{1}{1 - f_i(\varepsilon) \alpha_i} \right)$$

y la polarizabilidad efectiva de cada componente en la solución es:

$$\alpha_i^{EF} = \frac{c(\varepsilon)}{1 - f_i(\varepsilon)\alpha_i} \left(\alpha_i + \frac{\mu_{oi}^2}{3KT} \frac{1}{1 - f_i(\varepsilon) \alpha_i} \right) \quad [3.13]$$

3.4 LAS FUNCIONES DE EXCESO DE SOLUCIONES. TRATAMIENTO MODERNO

La aplicación de los trabajos de Mossotti-Clausius-Debye y Onsager, al estudio de mezclas, permitió observar diferencias en los valores esperados respecto de una u otra teoría, indicando que las mismas estaban incompletas o que las aproximaciones realizadas no se ajustaban a la realidad y los comportamientos variaban según los líquidos que se mezclaran.

En los años 70, F. Mato y F. Fernández-Polanco (5), presentaron un trabajo, definiendo la permitividad de exceso usando el mismo criterio que se utiliza en termodinámica : la permitividad de exceso representa la diferencia entre los valores de permitividad medi-

dos experimentalmente (ϵ^{EXP}) y los que surgirían de cumplirse una ley lineal de aditividad (permitividad ideal: ϵ^{ID}).

$$\epsilon^E = \epsilon^{EXP} - \epsilon^{ID} \quad [3.14]$$

A partir de ese trabajo aparecen otros en los cuales los autores no coinciden en uniformar criterios para definir una permitividad ideal. Unos autores la definen usando la fracción molar, otros la fracción en masa y otros la fracción en volumen. Debido a que la permitividad depende de la cantidad de carga por unidad de volumen se generalizó el uso de la fracción en volumen ϕ y su expresión matemática es:

$$\epsilon^{ID} = \sum_i \phi_i \epsilon_i \quad [3.15]$$

donde i representa a cada componente del sistema.

A. H. Buep en su Tesis Doctoral (6) demostró que la permitividad ideal debe definirse lineal en las fracciones en volumen y además, obtiene una expresión para los excesos dieléctricos en la cual se pueden discriminar los orígenes de las interacciones que producen dicho exceso (6,7). Comprobó que los mejores resultados se logran cuando se describe la polarizabilidad efectiva con el modelo de Onsager. Con este tratamiento se describieron acertadamente los excesos experimentales de mezclas binarias de tetracloruro de carbono con algunos alquilbencenos (8,9).

Este tratamiento fue usado con éxito para predecir el comportamiento dieléctrico en un rango de temperaturas, para mezclas binarias no polar/no polar y no polar/polar por otros autores (10).

En todos los casos las polarizabilidades efectivas de las distintas especies presentes fue calculada, usando diferentes modelos conocidos, para describir la permitividad de líquidos sin tomar en cuenta cualquier anisotropía en la forma y/o en la polarizabilidad. Por otra parte se conoce que la inclusión de estas polarizabilidades modifica los valores obtenidos del momento dipolar (11) por lo tanto debería introducir cambios en las contribuciones de los excesos parciales, como así también en la permitividad de exceso total.

Además, los estudios antes mencionados se realizaron suponiendo, para cada uno de los componentes, una cavidad esférica cuyo radio se mantuvo constante para todas las concentraciones y su magnitud la misma que si ese componente estuviera en estado puro.

El tratamiento si bien puede ser considerado general, se desarrolló explícitamente para sistemas binarios utilizando aproximación esférica para calcular las polarizabilidades y los momentos dipolares.

Para extender el formalismo del tratamiento para un sistema ternario, se considera a éste formado por tres componentes asociados A, B y C que contiene las siguientes especies A_h , B_j y C_k formadas por $h(j, k)$ moléculas con $h(j, k) \geq 1$ donde $h(j, k)$ indican $h(j, k)$ -mero y pueden formar entre sí los siguientes complejos: $A_h B_j$, $A_h C_k$ y $B_j C_k$ ($h, j, k \geq 1$) que resultan de la asociación de h moléculas de A con j de B, o k de C, ó j de B con k de C.

Para cada especie se verifica:

$$N_A^o = \sum_{h=1}^{h=\infty} h N_{A_h} + \sum_{h=1}^{h=\infty} \sum_{j=1}^{j=\infty} h N_{A_h} N_{B_j} + \sum_{h=1}^{h=\infty} \sum_{k=1}^{k=\infty} h N_{A_h} N_{C_k} \quad [3.16]$$

$$N_B^o = \sum_{j=1}^{j=\infty} j N_{B_j} + \sum_{j=1}^{j=\infty} \sum_{h=1}^{h=\infty} j N_{A_h} N_{B_j} + \sum_{j=1}^{j=\infty} \sum_{k=1}^{k=\infty} j N_{B_j} N_{C_k} \quad [3.17]$$

$$N_C^o = \sum_{k=1}^{k=\infty} k N_{C_k} + \sum_{k=1}^{k=\infty} \sum_{h=1}^{h=\infty} k N_{A_h} N_{C_k} + \sum_{k=1}^{k=\infty} \sum_{j=1}^{j=\infty} k N_{B_j} N_{C_k} \quad [3.18]$$

donde N_A^o , N_B^o y N_C^o representa el número de moléculas por unidad de volumen de los componentes A, B y C en la solución homogénea final y N_{A_h} , N_{B_j} y N_{C_k} el número de multímeros por unidad de volumen debido a autoasociaciones de cada componente y $N_{A_h} N_{B_j}$, $N_{A_h} N_{C_k}$ y $N_{B_j} N_{C_k}$ el número de complejos formados en la solución.

Los límites de las sumatorias pueden tomarse como ∞ porque el número de multímeros o complejos tiende a cero cuando h , o j , o k crecen.

Se pueden encontrar relaciones similares para el estado puro (simbolizado con el asterisco):

límites de las sumatorias pueden tomarse como ∞ porque el número de multímeros o complejos tiende a cero cuando h, o j, o k crecen.

Se pueden encontrar relaciones similares para el estado puro (simbolizado con el asterisco):

$$N_A^* = \sum_{h=1}^{h=\infty} h N_{A_h}^* \quad [3.19]$$

$$N_B^* = \sum_{j=1}^{j=\infty} j N_{B_j}^* \quad [3.20]$$

$$N_C^* = \sum_{k=1}^{k=\infty} k N_{C_k}^* \quad [3.21]$$

Cada multímero o complejo en la solución presentará un momento dipolar que dependerá de la distribución de carga del conjunto de moléculas que lo forman y estará sometido a un campo local ligado a la permitividad ϵ de la solución. Además la polarizabilidad efectiva puede ser redefinida, siendo igual al momento medio por unidad del campo macroscópico E:

$$\alpha_i^{EF} = \frac{m_i}{E} \quad [3.22]$$

donde la expresión usada para m depende del modelo usado.

Los momentos dipolares medios de los monómeros pueden ser obtenidos con la teorías de Mossotti-Clausius-Debye o de Onsager en los caso en que la polarización sea proporcional al campo eléctrico, condición que se verifica en el caso estático o de baja frecuencia cuando la deformación o la orientación de las moléculas alcanzan una equilibrio con el campo. Para multímeros y complejos no hay expresiones conocidas, pero en principio usaré la correspondiente a monómeros.

Utilizando para cada componente la expresión de la polarizabilidad [1.54] la permitividad se escribe:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \left[\sum_{h \geq 1} N_{A_h} \alpha_{A_h}^{EF} + \sum_{j \geq 1} N_{B_j} \alpha_{B_j}^{EF} + \sum_{k \geq 1} N_{C_k} \alpha_{C_k}^{EF} + \right. \\ \left. \sum_{h \geq 1} \sum_{j \geq 1} N_{A_h B_j} \alpha_{A_h B_j}^{EF} + \sum_{h \geq 1} \sum_{k \geq 1} N_{A_h C_k} \alpha_{A_h C_k}^{EF} + \sum_{j \geq 1} \sum_{k \geq 1} N_{B_j C_k} \alpha_{B_j C_k}^{EF} \right] \quad [3.23]$$

esta ecuación es válida para líquidos isotrópos donde se han despreciado las distribuciones más altas que las dipolares.

En el estado puro, el entorno dieléctrico de cada multímero está caracterizado por la permitividad del líquido puro, en consecuencia el campo local difiere del que actúa en la solución y su polarizabilidad efectiva será distinta a la polarizabilidad efectiva en la mezcla. Si se considera los multímeros en el estado puro como entidades individuales, la permitividad de las componentes adquiere la siguiente forma:

$$\varepsilon_p = 1 + 4\pi \sum_{i \geq 1} N_{P_i}^* \alpha_{P_i}^{EF} \quad P = A, B, C \quad [3.24]$$

Además se si se supone que los tipos de multímero que hay en el estado puro continúan presentes en la solución, el cambio respecto de la polarizabilidad efectiva en el estado puro se puede representar:

$$\Delta \alpha_i = \alpha_i^{EF} - \alpha_i^{EF*} \quad i = A_h, B_j, C_k \quad [3.25]$$

Estos cambios pueden ser positivos, negativos o nulos para cada especie que está en equilibrio en la solución y su magnitud depende del modelo usado para describir el campo eléctrico local.

Si se reemplaza en la ecuación que describe la permitividad de la mezcla [3.23], el número de monómeros por unidad de volumen presentes de A, B y C por las ecuaciones [3.19 a 3.21] se obtiene:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \left[N_A^o \alpha_{A_1}^{EF} + N_B^o \alpha_{B_1}^{EF} + N_C^o \alpha_{C_1}^{EF} + \sum_{h \geq 2} N_{A_h} (\alpha_{A_h}^{EF} - h \alpha_{A_h}^{EF}) + \right.$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{j \geq 2} N_{B_j} (\alpha_{B_j}^{EF} - j\alpha_{B_1}^{EF}) + \sum_{k \geq 1} N_{C_k} (\alpha_{C_k}^{EF} - k\alpha_{C_1}^{EF}) + \\
& \sum_{h \geq 1} \sum_{j \geq 1} N_{A_h B_j} (\alpha_{A_h B_j}^{EF} - h\alpha_{A_1}^{EF} - j\alpha_{B_1}^{EF}) + \sum_{h \geq 1} \sum_{k \geq 1} N_{A_h C_k} (\alpha_{A_h C_k}^{EF} - h\alpha_{A_1}^{EF} - k\alpha_{C_1}^{EF}) + \\
& \left. \sum_{j \geq 1} \sum_{k \geq 1} N_{B_j C_k} (\alpha_{B_j C_k}^{EF} - j\alpha_{B_j}^{EF} - k\alpha_{C_k}^{EF}) \right] \quad [3.26]
\end{aligned}$$

Si se tienen en cuenta explícitamente los cambios en las polarizabilidades efectivas la permitividad se expresa:

$$\begin{aligned}
\varepsilon = 1 + 4\pi \left[N_A^o \alpha_{A_1}^{EF*} + N_B^o \alpha_{B_1}^{EF*} + N_C^o \alpha_{C_1}^{EF*} + \sum_{h \geq 2} N_{A_h} (\alpha_{A_h}^{EF*} - h\alpha_{A_1}^{EF*}) + \right. \\
\sum_{j \geq 2} N_{B_j} (\alpha_{B_j}^{EF*} - j\alpha_{B_1}^{EF*}) + \sum_{k \geq 1} N_{C_k} (\alpha_{C_k}^{EF*} - k\alpha_{C_1}^{EF*}) + \\
\sum_{h \geq 1} \sum_{j \geq 1} N_{A_h B_j} (\alpha_{A_h B_j}^{EF*} - h\alpha_{A_1}^{EF*} - j\alpha_{B_1}^{EF*}) + \sum_{h \geq 1} \sum_{k \geq 1} N_{A_h C_k} (\alpha_{A_h C_k}^{EF*} - h\alpha_{A_1}^{EF*} - k\alpha_{C_1}^{EF*}) + \\
\left. \sum_{j \geq 1} \sum_{k \geq 1} N_{B_j C_k} (\alpha_{B_j C_k}^{EF*} - j\alpha_{B_j}^{EF*} - k\alpha_{C_k}^{EF*}) + \right. \\
\left. \sum_{h \geq 1} N_{A_h} \Delta\alpha_{A_h} + \sum_{j \geq 1} N_{B_j} \Delta\alpha_{B_j} + \sum_{k \geq 1} N_{C_k} \Delta\alpha_{C_k} \right] \quad [3.27]
\end{aligned}$$

Esta ecuación puede ser escrita como función de los componentes puros reemplazando las polarizabilidades efectivas de los monómeros en los primeros tres términos dentro del corchete por el valor que surge de [3.22]

$$\begin{aligned}
\varepsilon = 1 + 4\pi & \left\{ \left[\frac{N_A^o (\varepsilon_A - 1)}{N_A^* 4\pi} + \frac{N_B^o (\varepsilon_B - 1)}{N_B^* 4\pi} + \frac{N_C^o (\varepsilon_C - 1)}{N_C^* 4\pi} \right] + \right. \\
& \sum_{h \geq 2} \left[N_{A_h} - N_{A_h}^* \frac{N_A^o}{N_A^*} \right] (\alpha_{A_h}^{EF^*} - h \alpha_{A_1}^{EF^*}) + \sum_{j \geq 2} \left[N_{B_j} - N_{B_j}^* \frac{N_B^o}{N_B^*} \right] (\alpha_{B_j}^{EF^*} - j \alpha_{B_1}^{EF^*}) + \\
& \sum_{k \geq 2} \left[N_{C_k} - N_{C_k}^* \frac{N_C^o}{N_C^*} \right] (\alpha_{C_k}^{EF^*} - k \alpha_{C_1}^{EF^*}) + \sum_{h \geq 1} N_{A_h} \Delta \alpha_{A_h} + \sum_{j \geq 1} N_{B_j} \Delta \alpha_{B_j} + \\
& \sum_{k \geq 1} N_{C_k} \Delta \alpha_{C_k} + \sum_{h \geq 1} \sum_{j \geq 1} N_{A_h B_j} (\alpha_{A_h B_j}^{EF} - h \alpha_{A_1}^{EF^*} - j \alpha_{B_1}^{EF^*}) + \\
& \left. \sum_{h \geq 1} \sum_{k \geq 1} N_{A_h C_k} (\alpha_{A_h C_k}^{EF} - h \alpha_{A_1}^{EF^*} - k \alpha_{C_1}^{EF^*}) + \sum_{j \geq 1} \sum_{k \geq 1} N_{B_j C_k} (\alpha_{B_j C_k}^{EF} - j \alpha_{B_1}^{EF^*} - k \alpha_{C_k}^{EF^*}) \right] \\
& \hspace{15em} [3.28]
\end{aligned}$$

donde $\frac{N_P^o}{N_P^*}$ relaciona el volumen de la solución y los componentes puros a través de:

$$\frac{N_P^o}{N_P^*} = \frac{V_P}{(V_A + V_B + V_C) \left(1 + \frac{\Delta V}{V_A + V_B + V_C} \right)} = \phi_P^o \frac{V_m^{ID}}{V_m^{ID} + V_m^E} = \phi_P^o \frac{V_m^{ID}}{V_m^{EXP}} = \phi_P$$

[3.29]

donde ΔV , V_m^{ID} , V_m^{EXP} , V_m^E , ϕ_P^o , ϕ_P , son respectivamente cambio de volumen debido a la contracción o expansión de la mezcla, volumen molar ideal, volumen molar experimental, volumen molar de exceso, fracción en volumen ideal y fracción en volumen real.

Reemplazando en la ecuación [3.28] el término $\frac{N_P^o}{N_P^*}$ por las fracciones en volumen reales, y escribiendo la diferencia entre permitividad experimental y permitividad ideal teniendo en cuenta las ecuaciones [3.14] y [3.15] se obtiene la siguiente expresión para la permitividad estática:

$$\begin{aligned}
\varepsilon^E = & \frac{V_m^E}{V_m^{ID} + V_m^E} \left[1 - (\phi_A^\circ \varepsilon_A + \phi_B^\circ \varepsilon_B + \phi_C^\circ \varepsilon_C) \right] + 4\pi \left[\sum_{h \geq 2} (N_{A_h} - N_{A_h}^* \phi_A) (\alpha_{A_h}^{EF*} - h \alpha_{A_1}^{EF*}) + \right. \\
& \sum_{j \geq 2} (N_{B_j} - N_{B_j}^* \phi_B) (\alpha_{B_j}^{EF*} - j \alpha_{B_1}^{EF*}) + \sum_{k \geq 2} (N_{C_k} - N_{C_k}^* \phi_C) (\alpha_{C_k}^{EF*} - j \alpha_{C_1}^{EF*}) + \\
& \sum_{h \geq 1} \sum_{j \geq 1} N_{A_h B_j} (\alpha_{A_h B_j}^{EF} - h \alpha_{A_1}^{EF} - j \alpha_{B_1}^{EF}) + \sum_{h \geq 1} \sum_{k \geq 1} N_{A_h C_k} (\alpha_{A_h C_k}^{EF} - h \alpha_{A_1}^{EF} - k \alpha_{C_1}^{EF}) + \\
& \left. \sum_{j \geq 1} \sum_{k \geq 1} N_{B_j C_k} (\alpha_{B_j C_k}^{EF} - j \alpha_{B_1}^{EF} - k \alpha_{C_1}^{EF}) + \right. \\
& \left. \sum_{h \geq 1} N_{A_h} \Delta \alpha_{A_h} + \sum_{j \geq 1} N_{B_j} \Delta \alpha_{B_j} + \sum_{k \geq 1} N_{C_k} \Delta \alpha_{C_k} \right] \quad [3.30]
\end{aligned}$$

donde V_m^{ID} , N_i , α_i^{EF} y ϕ_i , son respectivamente : volumen molar ideal, número de moléculas de cada especie por unidad de volumen presente en la solución, polarizabilidad total efectiva y fracción en volumen real.

Esta forma de describir la permitividad de exceso de un sistema multicomponentes es bastante general ya que tiene en cuenta buena parte de las interacciones que existe en la mezcla. Además es independiente del modelo usado para representar el medio dieléctrico.

Se pueden obtener ecuaciones similares para los excesos a frecuencias ópticas y de infrarrojo, considerando que las polarizabilidades efectivas constan de tres términos correspondientes a las polarizabilidades electrónica, atómica y de orientación. En todos los casos, sólo es necesario reemplazar la permitividad estática por el cuadrado del índice de refracción correspondiente y las polarizabilidades efectivas por las de deformación electrónica en la frecuencia deseada.

En principio, una solución ideal debería tener un valor de exceso nulo a todas las frecuencias. Sin embargo esa condición podría alcanzarse en soluciones reales, por compensación ya que cada término de [3.30] tiene su propio signo.

El exceso dieléctrico total puede tomar un valor positivo, negativo o nulo, dependiendo de las interacciones de las especies presentes en la mezcla y de la magnitud de cada interacción.

Los diferentes términos de [3.30] se pueden interpretar de la siguiente manera:

- * El primer término está relacionado con el empaquetamiento de las especies ya que contiene explícitamente el volumen molar de exceso, y casi siempre tiene signo opuesto al resto. Además no depende del modelo con el que se calculan las polarizabilidades efectivas.
- * Los tres términos que siguen, originados en las autoasociaciones sólo contribuyen a los excesos totales en el caso de componentes asociados en estado puro. A diferencia del primero, están sujetos a la elección del modelo para describir las polarizabilidades efectivas y pueden tener cualquier valor.
- * Los términos cuarto, quinto y sexto, aportan al exceso total cuando se forman complejos entre los componentes del sistema, y están supeditados a los valores de sus polarizabilidades efectivas.
- * Los últimos tres sumandos están ligados a los cambios del momento medio total a través del campo local que actúa sobre las especies y el estudio de cada uno posibilita conocer la magnitud de la variación del campo local sobre cada especie.

Este análisis permite escribir el exceso dieléctrico en permitividad estática como suma de cuatro contribuciones diferentes:

$$\epsilon^E = \epsilon_{\Delta V}^E + \epsilon_{AUT}^E + \epsilon_{AS}^E + \epsilon_{\Delta\alpha}^E \quad [3.31]$$

que se originan, respectivamente, en empaquetamiento, autoasociaciones, complejos y cambios en las polarizabilidades efectivas por los cambios en los momentos medios por variaciones en el campo local. Estos últimos están vinculados con interacciones llamadas *no-específicas* (12).

Similares consideraciones se pueden hacer para los excesos en permitividad a otras frecuencias.

Para determinar teóricamente tanto los excesos totales como los parciales que se producen en una mezcla es necesario conocer el número de multímeros por unidad de volumen y las polarizabilidades efectivas tanto de las especies puras como en solución.

El número de multímeros y complejos por unidad de volumen en fase líquida se calcula considerando un modelo que incluya todas las moléculas presentes en la solución. Esto se logra a través de las correspondientes constantes de equilibrio que se pueden obtener, por ejemplo de mediciones termodinámicas.

3.4.1 CÁLCULO DE LAS POLARIZABILIDADES EFECTIVAS.

Las polarizabilidades efectivas de todas las especies pueden ser obtenidas usando algunos de los modelos dieléctricos. En este trabajo, consideré el modelo de Onsager porque a pesar de su sencillez, demostró ser adecuado para representar el comportamiento dieléctrico de líquidos.

Para lograr valores de polarizabilidades efectivas que describan adecuadamente los excesos experimentales de permitividad, tuve en cuenta la forma y el tamaño de la cavidad usada en el modelo.

3.4.1 a) FORMA DE LA CAVIDAD

Con el objeto de examinar la influencia de anisotropías, moleculares en los excesos en permitividad obtuve las polarizabilidades efectivas de todas las especies, a partir de la teoría de Onsager con anisotropía (11a) mostrada en el Capítulo 2..

$$\alpha_i^{EF} = \sum_{q=1}^{q=3} \frac{c_{i_q}}{1 - f_{i_q} \alpha_{i_q}} \left[\frac{\alpha_{i_q}}{3} + \frac{\mu_{i_q}^2}{3kT(1 - f_{i_q} \alpha_{i_q})} \right] \quad [3.32]$$

con :

$$\alpha_{i_q} = \frac{a_{i_1} a_{i_2} a_{i_3}}{3} \frac{n_i^2 - 1}{1 + (n_i^2 - 1)A_{i_q}} \quad [3.33]$$

$$c_{i_q} = \frac{\epsilon}{\epsilon + (1 - \epsilon)A_{i_q}} \quad [3.34]$$

$$f_{i_q} = \frac{3}{a_{i_1} a_{i_2} a_{i_3}} \frac{(\epsilon - 1)(1 - A_{i_q})A_{i_q}}{\epsilon + (1 - \epsilon)A_{i_q}} \quad [3.35]$$

$$A_{i_q} = \frac{a_{i_1} a_{i_2} a_{i_3}}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_{i_1}^2)(s + a_{i_2}^2)(s + a_{i_3}^2)} \quad [3.36]$$

$$q = 1, 2, 3 \quad i = A_h, B_j, C_k, A_h B_j, A_h C_k, B_j C_k \quad h, j, k \geq 1$$

donde a_{i_q} son los semiejes del elipsoide, A_{i_q} son los factores de forma elipsoidales, s es una variable de integración y n_i es el índice de refracción en el infrarrojo.

En la ecuación [3.32] el momento dipolar μ_{i_q} está dirigido en la dirección del eje q y los ejes principales del tensor de la polarizabilidad (α_{i_q}) coinciden con los ejes del elipsoide.

Cuando las especies son esféricas todos los factores de forma elipsoidales tienen el valor $1/3$ y α_i^{EF} se reduce al valor obtenido cuando se usa la teoría de Onsager sin anisotropía.

3.4.1 b) VARIACIÓN DE LAS DIMENSIONES DE LAS CAVIDADES

Desafortunadamente, para determinar el tamaño de la cavidad en las mezclas no pude aplicar el método desarrollado para líquidos puros, sugerido en el capítulo anterior (2.3), porque al variar la concentración no se mantiene constante el valor del parámetro z , y no pude encontrar un criterio conveniente para determinarlo. Lo único que puedo asegurar, por haberlo probado, es que manteniendo los parámetros encontrados para los líquidos puros, los resultados calculados para mezclas, se apartan más de los valores experimentales que los encontrados con otros criterios. No obstante, de existir aquél sería un método

apropiado para calcular el tamaño de la cavidad, ya que permitiría obtener los valores de la polarizabilidad efectiva sin forzar las condiciones de equilibrio de las fuerzas eléctricas.

3.5 TAMAÑO DE LA CAVIDAD

Cada componente en un sistema líquido homogéneo tiene un entorno diferente según varíe su proporción en la mezcla, lo que provoca la modificación de las interacciones que existían en el estado puro y/o la aparición de otras, favorecidas por causas tan disímiles como diversidad de tamaños, ocupación desigual del espacio, distinta magnitud y distribución de la carga eléctrica, modificaciones del campo local actuante sobre cada molécula. En muchos casos, estos hechos se manifiestan macroscópicamente a través de la variación del volumen de la solución con la concentración, respecto al volumen definido como ideal por la termodinámica (13).

La modificación del volumen total cuando un volumen de componente A se añade a otro de B, indica que cualesquiera sean las interacciones que se produzcan, deberán afectar en mayor medida la descripción de aquellas propiedades físicas en las que intervenga directamente el volumen, ya sea globalmente relacionado con la densidad total del sistema o individualmente asociado a cada componente.

Como se ha comprobado en el primer capítulo, el volumen está incluido en las teorías de cavidad cuando se determina el radio de la misma, pudiendo o no afectar el cálculo del campo local.

En el modelo que voy a usar, la determinación de las medidas de la cavidad es fundamental porque el valor de las polarizabilidades efectivas depende explícitamente del volumen de aquella.

Calculé el factor del campo de reacción $f_{i,q}$ en una mezcla para cada especie i presente en ella, reemplazando la permitividad de i en el estado puro, por la permitividad de la mezcla y , debido a que en una considerable cantidad de sistemas el volumen de mezcla no es aditivo, propuse elegir el volumen molar parcial del componente i en la solución, como volumen de la cavidad dieléctrica, en lugar de usar su propio volumen molar.

Para calcular los volúmenes parciales de cada componente en la mezcla usé el método de Bakhuis-Rooseboom (13).

3.5.1 MÉTODO DE BAKHUIS-ROOSEBOOM PARA MEZCLAS BINARIAS

Para un sistema de dos componentes (A , B), el volumen molar parcial puede ser evaluado graficando el volumen molar medio de la mezcla $V_m(x_A, x_B)$ versus la fracción molar de uno de los componentes. Debido a que $x_A + x_B = 1$, se puede escribir el volumen molar en función de un solo componente, por ejemplo x_B .

La ecuación de todas las rectas tangentes a la curva $V_m(x_B)$ en un punto genérico $x = x_B^0$ tal que $0 \leq x_B^0 \leq 1$ es:

$$V_m(x_B) = \left. \frac{\partial V_m(x_B)}{\partial x_B} \right]_{x_B^0} x_B - \left. \frac{\partial V_m(x_B)}{\partial x_B} \right]_{x_B^0} x_B^0 + V_m(x_B^0) \quad [3.37]$$

Cuando $x_B = 0$ la recta tangente en un punto cualquiera $(x_B^0, V_m(x_B^0))$ de la curva $V_m(x_B)$ (Figura 3.1), corta al eje V_m en el punto A, y en B cuando $x_B = 1$, de tal mane-

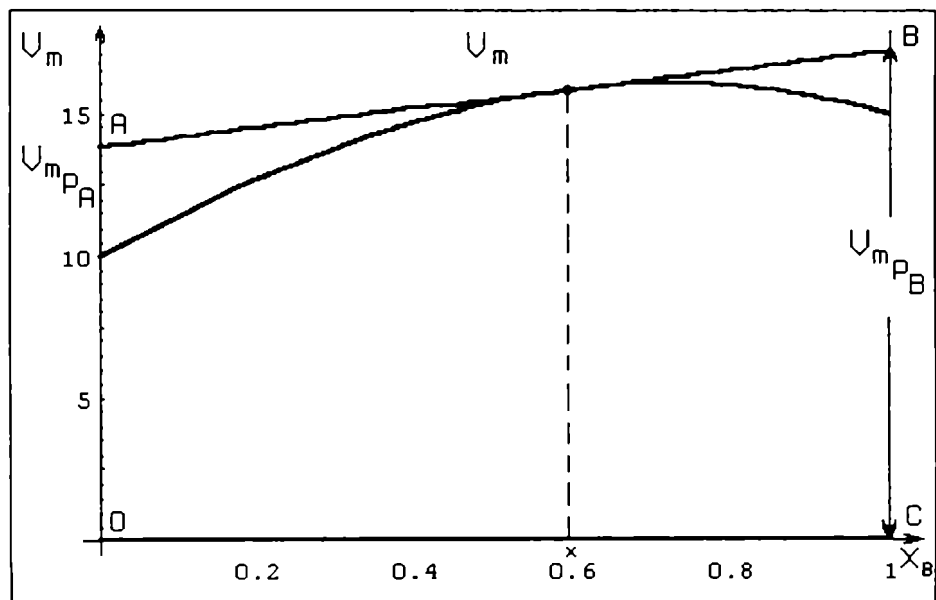


FIGURA 3.1

Dibujó indicativo para la obtención de volúmenes parciales para un sistema binario.

ra que $AO = V_{m_{A_p}}(x_B^0)$ y $BC = V_{m_{B_p}}(x_B^0)$, donde $V_{m_{A_p}}(x_B^0)$ y $V_{m_{B_p}}(x_B^0)$ son los volúmenes molares parciales de A y B en la mezcla que contiene x_A^0 de A y x_B^0 de B representados por las expresiones:

$$V_{m_{A_p}}(x_B^0) = V_m(x_B^0) - \left. \frac{\partial V_m(x_B)}{\partial x_B} \right]_{x_B^0} x_B^0 \quad [3.38]$$

$$V_{m_{B_p}}(x_B^0) = V_m(x_B^0) + \left. \frac{\partial V_m(x_B)}{\partial x_B} \right]_{x_B^0} x_A^0 \quad [3.39]$$

Obviamente, las ecuaciones [3.38] y [3.39] verifican la igualdad siguiente:

$$V_m(x_B^0) = V_{m_{A_p}}(x_B^0) x_A^0 + V_{m_{B_p}}(x_B^0) x_B^0 \quad [3.40]$$

que indica que el volumen molar de la mezcla es la suma de los volúmenes parciales por las respectivas fracciones molares.

3.5.2 EXTENSIÓN DEL MÉTODO DE BAKHUIS-ROOSEBOOM PARA MEZCLAS TERNARIAS

Con el propósito de calcular el volumen molar parcial de cada componente en una concentración dada de un sistema ternario, desarrollé un procedimiento basado en el método descrito para soluciones binarias en el apartado anterior.

La composición de una solución que contiene tres componentes puede ser representada por un punto en un triángulo equilátero (13, 14) cuyos vértices representan los tres componentes puros (Figura 3.2 a)) (13). Por otra parte, si dos de los componentes mantienen la misma relación entre sus fracciones molares ($\frac{x_A}{x_B} = a$, ó $\frac{x_B}{x_C} = b$, ó $\frac{x_C}{x_A} = c$) la variación de la restante da origen a las rectas aC, bA ó cB (Figura 3.2 b).

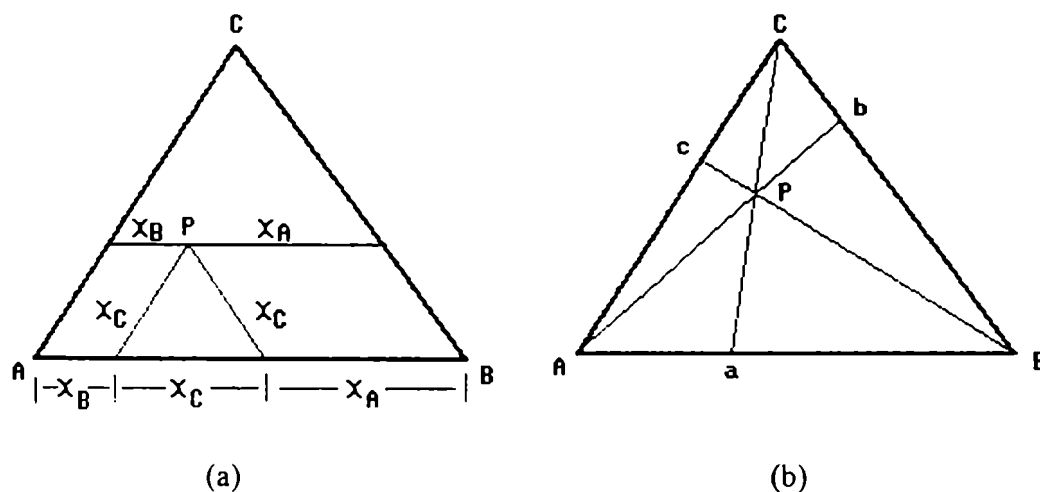


FIGURA 3.2

a) Representación de sistemas ternarios en coordenadas triangulares. b) Dibujo de las intersecciones de los planos que se generan cuando la relación de dos cualesquiera de los componentes se mantiene constante.

El volumen molar de la solución da origen a una función $V_m(x_A, x_B, x_C)$ que puede ser representada como una superficie en el espacio de tres dimensiones $(x_B, x_C, V_m(x_B, x_C))$, porque para cualquier concentración (x_A, x_B, x_C) de la mezcla ternaria, donde x_i son las fracciones molares, se verifica que $x_A + x_B + x_C = 1$.

Si se mantiene constante la relación entre un par de componentes (por ejemplo: $x_A = a x_B$) en todo el rango de concentraciones, se obtiene una familia de curvas que representan la intersección de la superficie $V_m(x_B, x_C)$ tridimensional con los planos de ecuación:

$$x_C = 1 - (a + 1) x_B \quad [3.41]$$

La superficie $V_m(x_B, x_C)$ genera, sobre cada plano determinado por los distintos valores de a , una curva $V_{mAB}(x_C)$ que representa los volúmenes molares del sistema ternario A+B+C, en ese plano (Figura 3.2 b).

Se puede aplicar aquí el método de Bakhuis-Rooseboom usado para mezclas binarias a la función $V_{mAB}(x_C)$.

Dado un punto $V_m = V_m(x_A^o, x_B^o, x_C^o)$ de la superficie que determina el volumen molar $V_m(x_B, x_C)$ (Figura 3.3), si se mantiene constante la relación entre x_A^o y x_B^o tal que

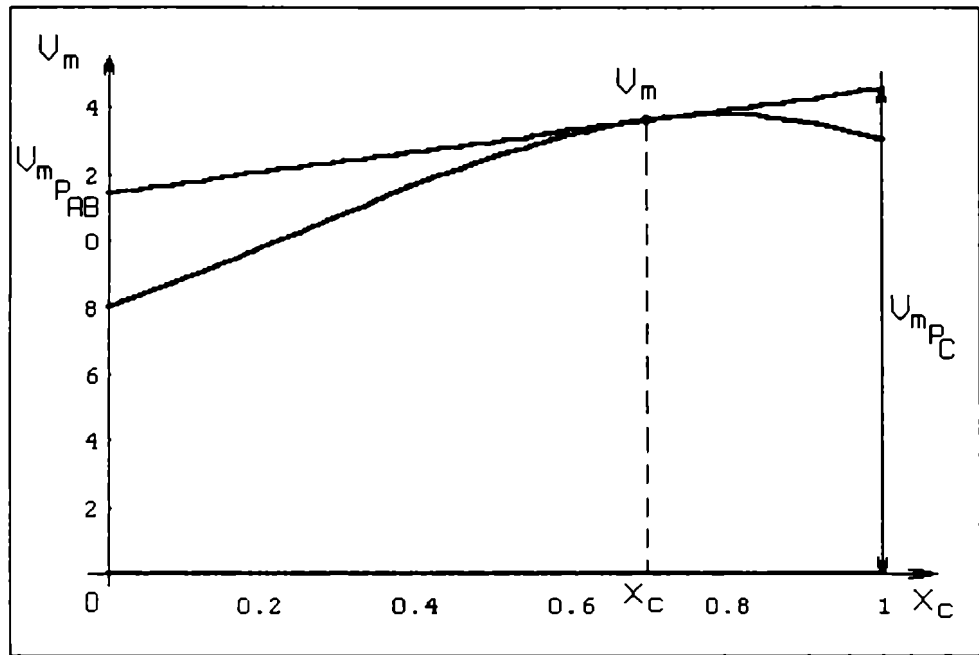


FIGURA 3.3

Dibujo indicativo para la obtención de volúmenes parciales para un sistema ternario.

Si $\frac{x_A^o}{x_B^o} = a$, se origina la curva $V_{mAB}(x_C)$, y si x_C ($0 \leq x_C^o \leq 1$) es cualquier punto determinado sobre ella, las ecuaciones de las rectas tangentes en ese punto son:

$$V_{mAB}(x_C) = \left. \frac{\partial V_{mAB}(x_C)}{\partial x_C} \right]_{x_C^o} x_C - \left. \frac{\partial V_{mAB}(x_C)}{\partial x_C} \right]_{x_B^o} x_C^o + V_{mAB}(x_C^o) \quad [3.42]$$

Si $x_C = 1$, $V_{mAB}(1)$ es el volumen molar parcial de C en la solución y se puede expresar en función de x_C^o de la siguiente manera:

$$V_{m_{Cp}}(x_C^0) = \left. \frac{\partial V_{m_{AB}}(x_C)}{\partial x_C} \right]_{x_C^0} (1 - x_C^0) + V_{m_{AB}}(x_C^0) \quad [3.43]$$

Cuando $x_C = 0$, la curva $V_{m_{AB}}(x_C)$ corta al lado AB del triángulo en un punto cuyas concentraciones de la solución binaria A+B son $x_A = \frac{a}{1+a}$ $x_B = \frac{1}{1+a}$ y donde $V_{m_{AB}}(0)$ es el volumen molar parcial del sistema binario A+B, tomado como una sola entidad, por lo tanto se puede escribir:

$$V_{m_{AB}}(0) = - \left. \frac{\partial V_{m_{AB}}(x_C)}{\partial x_C} \right]_{x_B^0} x_C^0 + V_{m_{AB}}(x_C^0) = \quad [3.44]$$

$$V_{m_{ABp}}(0) = V_{m_{Ap}}(x_A^0) \frac{a}{1+a} + V_{m_{Bp}}(x_B^0) \frac{1}{1+a}$$

donde $V_{m_{Ap}}(x_A^0)$ y $V_{m_{Bp}}(x_B^0)$ representan los volúmenes molares parciales de A y B en el punto estudiado de la solución ternaria.

Entonces, el volumen molar en una concentración (x_A^0, x_B^0, x_C^0) queda expresado como:

$$V_m(x_A^0, x_B^0, x_C^0) = V_{m_{Cp}}(x_C^0) x_C^0 + V_{m_{ABp}}(0) (1 - x_C^0) \quad [3.45]$$

Se puede hacer un planteo similar si se considera constante la relación entre x_B^0 y x_C^0 tal que $\frac{x_B^0}{x_C^0} = b$, en cuyo caso el volumen molar parcial de A, el volumen molar parcial de la mezcla binaria B+C y la expresión del volumen molar del sistema ternario se obtienen con las siguientes expresiones:

$$V_{m_{Ap}}(x_A^0) = \left. \frac{\partial V_{m_{BC}}(x_A)}{\partial x_A} \right]_{x_A^0} (1 - x_A^0) + V_{m_{BC}}(x_A^0) \quad [3.46]$$

$$V_{mBC}(0) = - \left. \frac{\partial V_{mBC}(x_A)}{\partial x_A} \right]_{x_A^0} x_A^0 + V_{mBC}(x_A^0) = \quad [3.47]$$

$$V_{mBCp}(0) = V_{mBp}(x_B^0) \frac{b}{1+b} + V_{mCp}(x_C^0) \frac{1}{1+b}$$

$$V_m(x_A^0, x_B^0, x_C^0) = V_{mBp}(x_B^0) x_B^0 + V_{mBCp}(0) (1 - x_B^0) \quad [3.48]$$

Si la relación de concentraciones que se mantiene constante es $\frac{x_C^0}{x_A^0} = c$, el volumen molar parcial de B, el volumen molar parcial de la solución C+A y el volumen molar de la mezcla ternaria son:

$$V_{mBp}(x_B^0) = \left. \frac{\partial V_{mCA}(x_B)}{\partial x_B} \right]_{x_B^0} (1 - x_B^0) + V_{mCA}(x_B^0) \quad [3.49]$$

$$V_{mCA}(0) = - \left. \frac{\partial V_{mCA}(x_B)}{\partial x_B} \right]_{x_B^0} x_A^0 + V_{mCA}(x_B^0) = \quad [3.50]$$

$$V_{mCAp}(0) = V_{mCp}(x_C^0) \frac{c}{1+c} + V_{mAp}(x_A^0) \frac{1}{1+c}$$

$$V_m(x_A^0, x_B^0, x_C^0) = V_{mAp}(x_A^0) x_A^0 + V_{mCAp}(0) (1 - x_A^0) \quad [3.51]$$

Conociendo la función $V_m(x_A, x_B, x_C)$ a todas las concentraciones, se pueden calcular independientemente los volúmenes molares parciales de cada componente en la mezcla ternaria, con las ecuaciones [3.42], [3.46] y [3.49] y el primer miembro de las igualdades [3.43], [3.47] y [3.50].

Para demostrar que en un punto, los volúmenes molares parciales encontrados, efectivamente representan el volumen molar, se suman las ecuaciones [3.45], [3.48] y [3.51] y se obtiene:

$$V_m(x_A^o, x_B^o, x_C^o) = V_{m_{A_p}}(x_A^o) x_A^o + V_{m_{B_p}}(x_B^o) x_B^o + V_{m_{C_p}}(x_C^o) x_C^o \quad [3.52]$$

Este método se puede extender usando el mismo planteo a sistemas multicomponentes líquidos.

3.5.3 CÁLCULO DE LAS POLARIZABILIDADES EFECTIVAS

Para calcular las polarizabilidades efectivas de una especie y bastará con reemplazar el producto $(a_{i_1} a_{i_2} a_{i_3})_M$, según la ecuación [2.18]:

$$((a_{i_1} a_{i_2} a_{i_3})_M) = \frac{3}{4\pi} V_{m_{p_i}} \quad [3.53]$$

donde M indica que ese valor se alcanza en la mezcla. La polarizabilidad de distorsión, calculada con la ecuación [3.33] no se modifica porque se refiere al estado puro, en cambio sí lo hace el factor del campo de reacción [3.35]. Recordando que los factores de forma dependen sólo de los valores relativos de los semiejes del elipsoide, se obtiene:

$$f_{i_q}^M = \frac{3}{(a_{i_1} a_{i_2} a_{i_3})_M} \frac{(\epsilon - 1)(1 - A_{i_q})A_{i_q}}{\epsilon + (1 - \epsilon)A_{i_q}} = \frac{4\pi}{V_{m_{p_i}}} \frac{(\epsilon - 1)(1 - A_{i_q})A_{i_q}}{\epsilon + (1 - \epsilon)A_{i_q}} \quad [3.54]$$

y la polarizabilidad efectiva queda:

$$\alpha_i^{EF} = \sum_{q=1}^{q=3} \frac{c_{i_q}}{1 - f_{i_q}^M \alpha_{i_q}} \left[\frac{\alpha_{i_q}}{3} + \frac{\mu_{i_q}^2}{3kT(1 - f_{i_q}^M \alpha_{i_q})} \right] \quad [3.55]$$

$$\alpha_i^{EF} = \sum_{q=1}^{q=3} \frac{c_{i_q}}{1 - f_{i_q}^M \alpha_{i_q}} \left[\frac{\alpha_{i_q}}{3} + \frac{\mu_{i_q}^2}{3kT(1 - f_{i_q}^M \alpha_{i_q})} \right] \quad [3.55]$$

OBSERVACIONES SOBRE ESTA APLICACIÓN

A diferencia de lo que se hizo hasta ahora, para calcular las polarizabilidades efectivas en una solución, consideré que el volumen de la cavidad está determinado por el volumen molar parcial de cada componente en una concentración cualquiera del sistema.

Al usar el volumen molar parcial de cada especie, para determinar el volumen de la cavidad que ocupa, quedan incluidas las fuerzas de Van der Waals actuantes en la mezcla, que son diferentes a las que existen en el estado puro. Como resultado, se modifica el valor del campo local, conteniendo ahora parte de las nuevas interacciones que aparecen en la solución y que quedarían afuera si para calcular la polarizabilidad efectiva de cada especie se considerara la cavidad del líquido puro.

En consecuencia, si se calculan las polarizabilidades efectivas de los componentes de una mezcla, considerando una cavidad de forma elipsoidal según el planteo de Scholte y con un volumen determinado a partir de los volúmenes molares parciales como sugiero en este capítulo, la descripción de las mismas resultará más cercana a la realidad.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publications, Inc. 1929.
2. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 58 , 1486 (1936).
3. a) O. F. Mossotti, *Taylor Cientific Memoirs* I, 448 (1837).
b) O. F. Mossotti, *Bibl. Univ. Modena* VI, 193 (1847).
c) O. F. Mossotti, *Modena, Soc. Ital. Mem.* XXIV, 49 (1850).
4. R. Clausius, *Die Mechanische Wärmetheorie* Vol. II, (1879).
5. F. Mato y F. Fernández-Polanco, *An. Real Soc. Quím. Fis.* 70, (1) , 76-81 (1974).

9. A. H. Buep, M. B. Rebollo Paz and J. L. Touron, *J. Mol. Liquids*, 45 (1990) 237-252.
10. K. C. Kalra, K. C. Sins y D.C. Spah, *J. Sol. Chem.*, 20(2) (1991), 257-269
- 11 a) Th. G. Scholte, *Physica*, XV (1949), 5-6, 437-449.
b) C. J. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam, 1953, Vol I pp. 181-189.
c) C. Grosse and J. L. Greffe, *Le Journal de Physique*, 37 (1976) 115-121.
d) M. A. Acuña de Molina, P. Brito and C. Grosse, *An. Asoc. Quím. Argentina*, 74 (2) (1986) 199-206.
12. M. Costas and D. Patterson, *Thermochimica Acta*, 120 (1987), 161-181.
13. I. Prigogine and R. Defay, "*Chemical Thermodynamics*", Longman Group Limited, London, Primera Publicación 1954 (5ta Impresión 1973).
14. P.W. Atkins, "*Physical Chemistry*." (Oxford University Press), Oxford (1978)

CAPÍTULO 4

TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de métodos de predicción para estimar propiedades físicas tales como la densidad, la viscosidad, la permitividad, el índice de refracción y cantidades relacionadas, constituye uno de los objetivos primarios de la ciencia de materiales.

En años recientes, con el propósito de lograr dicho objetivo y permitir avanzar en el conocimiento de las interacciones moleculares, se ha elaborado en nuestro grupo de trabajo un tratamiento simple (1,2), que ha sido usado con éxito para describir el comportamiento dieléctrico de mezclas binarias líquidas de sustancias de baja polaridad y que no forman puentes hidrógeno.

En todos los trabajos previos (1,2,3), las polarizabilidades efectivas de las diferentes especies de los sistemas binarios estudiados, fueron calculadas con distintos modelos, usando cavidades esféricas constantes para cada una, en todo el rango de concentraciones. Las polarizabilidades y los momentos dipolares con esa aproximación resultan isotropos.

La inclusión de anisotropías de forma y polarizabilidad afectan los valores de las polarizabilidades y de los momentos dipolares calculados (4) y como consecuencia podrían introducir cambios tanto en las contribuciones de los excesos parciales como en la permitividad de exceso total.

Como ya lo anticipé en la Introducción:

En este trabajo, estudié las propiedades dieléctricas de líquidos con el tratamiento descrito anteriormente (3). Calculé las polarizabilidades efectivas con el modelo de

Onsager(5), introduciendo modificaciones en la forma y el tamaño de la cavidad. Aproximé la forma de la misma a la de la especie en estudio, y su tamaño dependió de la concentración de dicha especie en la mezcla.

Para examinar la influencia tanto de las anisotropías de forma y polarizabilidad como del tamaño de la cavidad, elegí sistemas constituidos por moléculas cuasiesféricas como las del tetracloruro de carbono y el ciclohexano, y moléculas de forma elipsoidal como las del tolueno y el etilbenceno.

Representé las polarizabilidades efectivas de las especies usando tanto el modelo original de Onsager (5) como el modelo de Onsager con anisotropías (4.a , 4.b) para analizar las diferencias que surgen del uso de una cavidad esférica y una elipsoidal. También comparé los diferentes resultados que se obtienen al mantener constante la cavidad de cada componente en la solución o variarla según su propio volumen parcial.

El criterio de elección de las mezclas estuvo orientado a combinar formas parecidas y formas distintas dentro de componentes de baja polaridad por eso estudié los siguientes sistemas :

Con moléculas de formas similares :

- 1) tetracloruro de carbono + ciclohexano, ambas no polares y cuasiesféricas, aunque de diferentes tamaños.
- 2) tolueno + etilbenceno, ambas levemente polares y elipsoidales de tamaño similar.

Con moléculas de formas diferentes :

- 3) tetracloruro de carbono + tolueno, esfera + elipsoide.
- 4) tetracloruro de carbono + etilbenceno, esfera + elipsoide.
- 5) tolueno + ciclohexano, elipsoide + cuasiesfera.
- 6) etilbenceno + ciclohexano, cuasiesfera + elipsoide.

Los sistemas 3 y 4 ya fueron estudiados usando cavidad esférica (1,2) y se vio que en ellos los apartamientos de la idealidad dieléctrica tienen su origen no sólo en las fuerzas de dispersión, dipolares e inductivas, sino también en las interacciones específicas que conducen a la formación de complejos de transferencia de carga.

Con una representación completa de los sistemas binarios incluyendo las anisotropías y corrigiendo los valores de momento dipolar y polarizabilidad para los complejos describí los sistemas ternarios siguientes :

- 7) tetracloruro de carbono + tolueno + ciclohexano, esfera + elipsoide + cuasiesfera.
- 8) tetracloruro de carbono + etilbenceno + ciclohexano, esfera + elipsoide + cuasiesfera.
- 7) tetracloruro de carbono + tolueno + etilbenceno, esfera + elipsoide + elipsoide.

Los cálculos estuvieron basados en mediciones de alta precisión tanto de permitividad estática, como también de índice de refracción y densidad, a 298.15 K, en todo el rango de concentraciones.

4.2 OBTENCIÓN DE LOS LÍQUIDOS PUROS

Para conseguir medidas de alta precisión es fundamental disponer de compuestos puros para realizar las mezclas. Partí de líquidos puros, para análisis, que purifiqué por doble destilación fraccionada, recogiendo el producto de la destilación directamente en los recipientes de almacenamiento consistentes en botellas de vidrio oscuro, para evitar la posible descomposición por radiación, y bajo una presión positiva de nitrógeno seco para preservarlos de la humedad.

El ciclohexano fue cristalizado dos veces antes de ser destilado para separarlo de posibles impurezas de bajo punto de fusión (hidrocarburos).

El ciclohexano, el tolueno y el etilbenceno, fueron refluados sobre sodio metálico con el propósito de extraerles toda la humedad y cualquier impureza con oxígeno.

El tetracloruro de carbono fue destilado tres veces, con reflujo de relación 10:1, en ausencia de sodio, ya que reacciona violentamente con éste cuando son puestos en contacto.

En cada destilación, comencé a recoger el líquido por goteo recién cuando el termómetro situado en la parte superior de la columna de destilación marcó el valor de tablas del punto de ebullición del compuesto (6).

En todas las destilaciones sólo retuve la fracción media, es decir que descarté los primeros 200 cm³ y los 300 cm³.

La pureza verificada por cromatografía resultó ser superior al 99.97 mol %.

Además, comparé los valores experimentales de densidad, índice de refracción y permitividad con los encontrados en la literatura.

Como los estudios dieléctricos dependen de las determinaciones experimentales de permitividad, índice de refracción y densidad, y éstas a su vez varían con la temperatura, es necesario un sistema de control que garantice constancia de la temperatura en un valor prefijado.

4.3 CONTROL DE TEMPERATURA

Para mantener fija la temperatura de los dispositivos durante la medición de las distintas propiedades (permitividad, índice de refracción y densidad) se los termostatóizó mediante la circulación de agua que se mantiene constante dentro de baños termostáticos. Para regular estos baños se usaron equipos termorreguladores construidos en el laboratorio (7).

Estos baños están compuestos por recipientes cilíndricos de 10 litros de capacidad llenos con agua deionizada; cada uno está provisto de una resistencia calefactora, una serpentina de enfriamiento por donde circula agua, un agitador accionado eléctricamente y un termómetro de contacto regulado a la temperatura deseada.

Los termómetros de contacto, la resistencia calefactora y las válvulas solenoide que accionan el paso del agua fría por la serpentina van conectados a los termorreguladores. Cuando un baño se aparta de la temperatura elegida, su termómetro acciona el relés del circuito termorregulador, el que selecciona la conexión del calefactor y la válvula solenoide correspondiente que permite el paso del agua fría a través de la serpentina.

El agua deionizada de los baños es forzada a pasar a los sistemas de termostatación de los dispositivos de medición por medio de una bomba centrífuga.

Se completa el sistema con un puente de Wheatstone con un termistor en una de sus ramas. Una vez ajustada la temperatura del baño a un valor determinado se coloca el termistor en contacto con él y se equilibra el puente, este procedimiento se realiza, grado por grado para temperaturas entre 15 °C y 45 °C. Luego se lo coloca en la celda y se

modifica la temperatura de ésta por medio del termorregulador , de forma tal que el puente vuelva a estar equilibrado.

La temperatura se lee en termómetros ubicados en los baños.

Con este sistema se logra mantener la temperatura de la celda dentro de un rango de $\pm 1 \times 10^{-2}$ K.

4.4 MEDICIONES DE PERMITIVIDAD

La permitividad de una sustancia se calcula como el cociente entre la capacidad de una celda llena con dicha sustancia (dieléctrico) y la capacidad de la misma celda vacía, obtenidas las medidas de esas capacidades en las mismas condiciones. En consecuencia, para conocer la permitividad de una muestra se requiere conocer capacidades.

4.4.1 DISPOSITIVO ELECTRÓNICO

El equipo de medición (8.a), versión modificada del equipo anterior (8.b) está basado en el método de batido heterodino, ampliamente usado en instrumentos de alta precisión que miden permitividad de líquidos cuando las pérdidas dieléctricas son despreciables (8.c).

Fue construido con circuitos integrados y se lo desarrolló totalmente en el laboratorio con el generoso asesoramiento del Ingeniero Pedro Díaz de Vivar.

Consta fundamentalmente de dos osciladores y un mezclador (Figura 4.1).

Uno de los osciladores suministra una señal de frecuencia fija de 100 KHz lograda con un cristal de cuarzo de 1.6 MHz y un circuito integrado CD4060B.

En su diseño se puso especial cuidado en que el oscilador de frecuencia variable resultara un circuito resonante LC puro y muy estable.

El oscilador variable es un circuito resonante LC en el cual la capacidad es el conjunto formado por la celda de medición C, el capacitor patrón variable C_{p1} (General Radio Co. 1422-N), los condensadores micrométricos de precisión C_{p2} (no comerciales, ref. 7, 8.a y 8.d) y todas las capacidades parásitas C_s debidas a las conexiones.

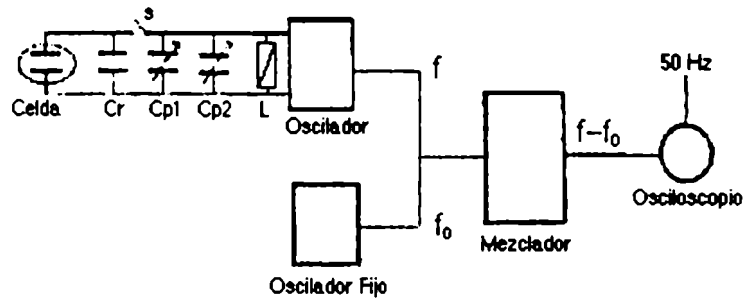


FIGURA 4.1

Diagrama de bloques del equipo de medición

Las señales f y f_0 del oscilador variable y del fijo respectivamente, alimentan al circuito mezclador que produce dos diferentes frecuencias $(f - f_0)$ y $(f + f_0)$. Esta última es eliminada en un filtro pasa-bajos activo que incluye un circuito integrado CA3140 basado en transistores de efecto de campo. La señal de salida, cuando $(f - f_0) = 100$ Hz se introduce en uno de los canales de un osciloscopio y se la compone con una señal de referencia de 50 Hz conectada al otro canal, dando una figura de Lissajous de relación 2:1.

Una de la ventajas fundamentales de este método reside en la precisión con que se pueden comparar la frecuencia del oscilador variable con la del fijo.

Cuando la celda está desconectada, si la temperatura de los osciladores y de las conexiones se mantiene dentro de ± 0.5 K, en una hora, se observan cambios de solo ± 0.005 pF (8.a) que corresponden a una variación de frecuencia en el oscilador menores que 0.7 Hz/h. Se observan cambios similares cuando se conecta la celda y la regulación de temperatura en ella es de 0.01K.

4.4.2 CELDA

El condensador, cuyo cambio de capacidad se analiza al llenarlo con el líquido en estudio, consiste en una celda de acero inoxidable construida, salvo algunos detalles, según el diseño de Meredith y Wright (8.d). En la Figura 4.2 muestro un corte transversal de la misma.

Con ella se puede lograr una elevada capacidad con un pequeño volumen. Así, con un espaciado de 0.5mm se alcanza una capacidad de unos 175 pF, y se requiere un volumen

de solución de solo 16 ml para llenarla hasta el nivel constante determinado por el orificio de desborde.

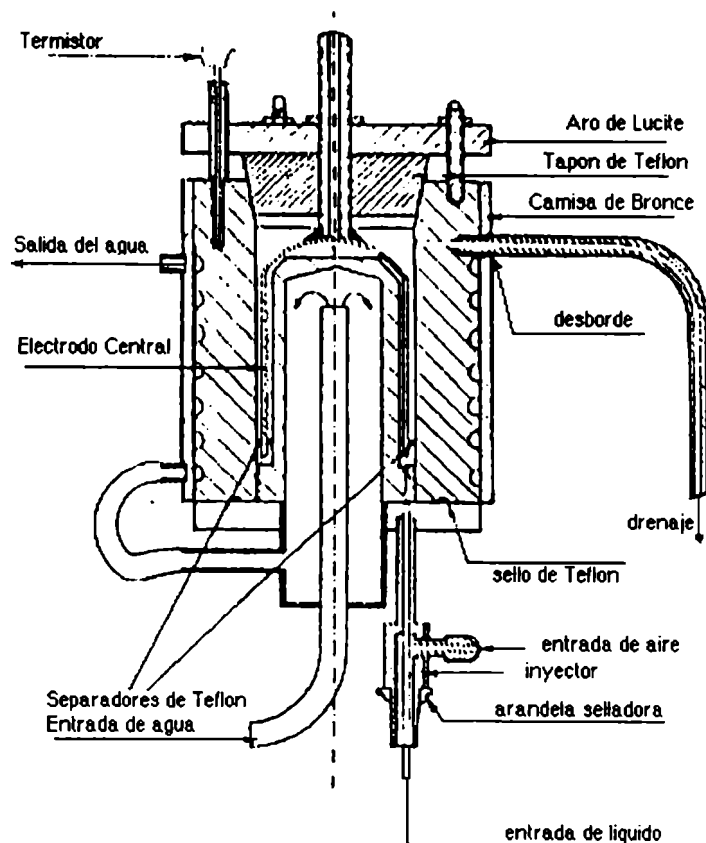


FIGURA 4.2

Corte transversal de la celda de medición,

La parte eléctricamente activa de la celda esta constituida por tres cilindros coaxiales de acero inoxidable quirúrgico 18/8 pulidos a espejo y montados de manera de garantizar su estabilidad mecánica y, en consecuencia, eléctrica. Los cilindros externos son eléctricamente comunes, mientras que el intermedio constituye el electrodo de alto potencial.

La termostatación se logra mediante la circulación de agua deionizada proveniente de uno de los baños termostáticos ya descritos.

La celda se llena con el dispositivo ilustrado en la Figura 4.3.

Mediante la inyección de aire limpio y seco, se ejerce una presión positiva sobre la superficie del líquido contenido en el balón, impulsándolo hacia el interior de la celda a través de una aguja que permanece siempre inmersa en el seno del líquido.

Las conexiones entre la celda, el oscilador y los capacitores patrón y micrométricos están contenidas en una caja de aluminio de 6 mm de espesor también termostatazada.

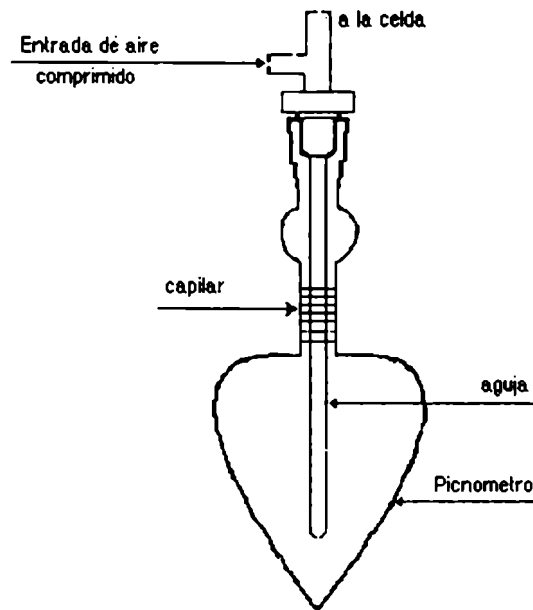


FIGURA 4.3

Dispositivo para el llenado de la celda.

4.4.3 RUTINA DE TRABAJO PARA LAS MEDICIONES DE PERMITIVIDAD

Puesto que la frecuencia del oscilador variable depende de la relación LC :

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad [4.1]$$

la estabilidad en frecuencia durante una medición de permitividad requiere que tanto la inductancia L como la capacidad C permanezcan constantes.

La inductancia L consiste en una bobina de núcleo de aire de muy alto Q.

La capacidad total C está integrada por la capacidad de la celda C_c , la capacidad de las conexiones o residual C_r , el capacitor patrón variable (C_{p1}) entre 100 y 1150 pF (General Radio Co. 1422-N) , un capacitor micrométrico de ajuste fino C_{p2} y un capaci-

tor C_x utilizado al principio de cada medición para mantener constante la capacidad residual, todos conectados en paralelo. Cuando se llena la celda con un líquido hay un cambio en la capacidad total, entonces el capacitor patrón C_{p1} y el micrométrico C_{p2} deben ser ajustados para volver al valor inicial de capacidad.

Como la permitividad ϵ se calcula como la relación entre la capacidad de la celda llena con el líquido a estudiar y la capacidad de la celda vacía, es necesario conocer esos valores, y éstos se obtienen a partir de cuatro valores del capacitor patrón:

$$\epsilon = \frac{C_c^e}{C_c^v} = \frac{C_p^f - C_p^e - C_r}{C_p^i - C_p^v - C_r} \quad [4.2]$$

donde C_c^e y C_c^v son los valores de la celda llena y vacía respectivamente. C_p^f y C_p^i son, los valores inicial y final del capacitor patrón cuando se desconecta la celda. C_p^e y C_p^v representan los valores de capacidad leídos en el capacitor patrón cuando la celda esta llena y cuando está vacía y C_r las capacidades parásitas. El valor de C_r lo determiné experimentalmente usando como sustancia patrón benceno saturado cuya permitividad la tome igual a 2.2744 (9).

Los valores medidos de capacidad tienen un error relativo de sólo .0015%, debido a la gran precisión con la que se puede fijar la frecuencia del oscilador variable. Esto corresponde a un error relativo en permitividad menor al .01% y a un error absoluto menor que 3×10^{-4} para permitividades menores que 3, pero se toma este valor como error máximo para todas las medidas para incluir la influencia del menisco formado al llenar la celda, que depende de la tensión superficial del líquido y de la velocidad de llenado.

4.5 MEDICIONES DE ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Los índices de refracción para la luz de sodio fueron medidos con un refractómetro comercial de precisión del tipo ABBE marca Bausch & Lomb con un error menor que 5×10^{-5}

4.6 MEDICIONES DE DENSIDAD

Las densidades fueron determinadas midiendo la masa y el volumen de las muestras.

Obtuve los valores de masa, por pesada en una balanza Mettler con una precisión de 5×10^{-5} g.

Los volúmenes se midieron con un picnómetro, previamente calibrado con agua de conductividad degasificada en un erlenmeyer de cuarzo, de aproximadamente 30 cm^3 con un error estimado menor que $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ (7) (Figura 4. 3).

Con los datos de las mediciones de masa y volumen se logran valores de densidad con un error menor que $5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$.

4.7 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS LÍQUIDOS PUROS

Las medidas de densidad, permitividad estática e índice de refracción de los líquidos puros se muestran en la Tabla 1, comparados con los valores de la literatura.

TABLA 4.1

Densidades (δ), permitividades (ϵ) e índices de refracción (n_D) de los componentes puros.

Comp.	δ [g/cm^3]		ϵ		n_D	
	Experim.	Literatura	Experim.	Literatura	Experim.	Literatura
CT	1.58436	1.58433b	2.2279	2.2276c	1.45739	1.45739a
ET	0.86264	0.86264a	2.3920	-----	1.49323	1.49325b
ME	0.86111	0.86111a	2.2730	2.2749d	1.49685	1.49684a
TO	0.86224	0.86224b	2.3757	2.3760e	1.49405	1.49404b
CH	0.77384	0.77387f	2.0150	2.0150g	1.42364	1.42354a

CT: tetracloruro de carbono; ET: etilbenceno; TO: tolueno; CH: ciclohexano

a) Referencia 6. b) Referencia 10. c) Referencia 11. d) Referencia 12. e) Referencia 13. f) Referencia 14. g) Referencia 15.

4.8 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Como los líquidos utilizados son miscibles entre sí en todas proporciones, para cada sistema se realizaron mezclas distribuidas homogéneamente en todo el rango de concentraciones.

Las diferentes soluciones fueron preparadas por pesada en una balanza Mettler con una precisión de 5×10^{-5} g. El error en fracción molar para cada mezcla, fue estimado menor que 1×10^{-4} .

Los datos experimentales de los líquidos puros y de todas las soluciones fueron medidos cuatro veces y el resultado promediado.

4.9 TABLAS DE DATOS EXPERIMENTALES DE PERMITIVIDAD (ϵ), ÍNDICE DE REFRACCIÓN (n_D) Y DENSIDAD (δ) A 298.15 K .

A continuación figuran las tablas con los valores experimentales medidos para todos los sistemas binarios y ternarios.

SISTEMAS BINARIOS

TABLA 4.9.1: TETRACLORURO DE CARBONO (1) + CICLOHEXANO (2)

x_1	ϵ	n_D	δ [g/cm ³]
0.1017	2.0330	1.42645	0.84758
0.1908	2.0498	1.42900	0.91370
0.2770	2.0663	1.43161	0.97885
0.3700	2.0847	1.43450	1.05079
0.4415	2.0991	1.43683	1.10725
0.5159	2.1145	1.43928	1.16687
0.5529	2.1223	1.44054	1.19707
0.6050	2.1337	1.44236	1.23987
0.6836	2.1515	1.44515	1.30558
0.7515	2.1670	1.44765	1.36331
0.8190	2.1827	1.45020	1.42183
0.8992	2.2021	1.45335	1.49286

TABLA 4.9.2: TOLUENO (1) +ETILBENCENO (2)

x_1	ϵ	n_D	δ [g/cm ³]
0.0412	2.3915	1.49326	0.86264
0.1380	2.3901	1.49336	0.86263
0.2276	2.3889	1.49340	0.86262
0.3458	2.3873	1.49352	0.86262
0.4242	2.3859	1.49362	0.86261
0.5378	2.3841	1.49371	0.86258
0.6485	2.3824	1.49380	0.86255
0.7481	2.3806	1.49382	0.86253
0.8167	2.3792	1.49392	0.86250
0.9126	2.3774	1.49397	0.86248

TABLA 4.9.3: TETRACLORURO DE CARBONO (1) + TOLUENO (2)

x_1	ϵ	n_D	δ [g/cm ³]
0.0575	2.3699	1.49244	0.90029
0.1108	2.3640	1.49096	0.93587
0.1642	2.3579	1.48942	0.97187
0.3014	2.3411	1.48522	1.06601
0.3943	2.3285	1.48225	1.13103
0.4801	2.3166	1.47922	1.19224
0.5349	2.3083	1.47715	1.23176
0.6208	2.2948	1.47393	1.29456
0.7037	2.2817	1.47062	1.35618
0.7955	2.2656	1.46674	1.42558
0.8790	2.2510	1.46298	1.48960
0.9375	2.2400	1.46030	1.53514

TABLA 4.9.4: TETRACLORURO DE CARBONO (1) + ETILBENCENO (2)

x_1	ϵ	n_D	δ [g/cm ³]
0.0876	2.3825	1.49093	0.91348
0.1967	2.3690	1.48792	0.97958
0.2732	2.3592	1.48564	1.02783
0.3840	2.3434	1.48228	1.10078
0.4638	2.3310	1.47963	1.15570
0.5120	2.3234	1.47801	1.18979
0.6093	2.3072	1.47448	1.26113
0.6876	2.2930	1.47147	1.32100
0.7947	2.2729	1.46705	1.40678
0.8435	2.2627	1.46485	1.44736
0.8950	2.2516	1.46251	1.49129
0.9401	2.2419	1.46036	1.53068

TABLA 4.9.5: TOLUENO (1) + CICLOHEXANO (2)

x_1	ϵ	n_D	δ [g/cm ³]
0.0966	2.0443	1.42908	0.78058
0.1574	2.0636	1.43276	0.78104
0.2542	2.0946	1.43884	0.79251
0.3199	2.1168	1.44328	0.79789
0.4092	2.1474	1.44918	0.80531
0.4905	2.1762	1.45557	0.81248
0.6553	2.2373	1.46712	0.82774
0.7439	2.2717	1.47369	0.83627
0.7893	2.2897	1.47733	0.84089
0.8768	2.3248	1.48404	0.84949
0.9447	2.3531	1.48947	0.85643

TABLA 4.9.6: ETILBENCENO (1) + CICLOHEXANO (2)

x_1	ϵ	n_D	δ [g/cm ³]
0.0615	2.0374	1.42803	0.77892
0.1498	2.0691	1.43411	0.78634
0.2266	2.0974	1.43926	0.79290
0.3616	2.1480	1.44888	0.80494
0.4839	2.1938	1.45737	0.81558
0.6279	2.2484	1.46753	0.82879
0.7283	2.2871	1.47462	0.83796
0.8391	2.3299	1.48228	0.84805
0.9548	2.3748	1.49026	0.85839

SISTEMAS TERNARIOS

TABLA 4.9.7: TETRACLORURO DE CARBONO (1) + TOLUENO (2) +
CICLOHEXANO (3)

x_1	x_2	ϵ	n_D	δ [g/cm ³]
0.0318	0.5343	2.2074	1.45938	0.84006
0.0478	0.3355	2.1475	1.44597	0.83427
0.0509	0.9244	2.3520	1.49050	0.89328
0.0703	0.6240	2.2528	1.46788	0.87742
0.0744	0.7199	2.2828	1.47543	0.88995
0.0745	0.0789	2.0528	1.43033	0.83355
0.0755	0.2698	2.1269	1.44263	0.84927
0.0780	0.4824	2.2052	1.45759	0.86967
0.0841	0.2071	2.1019	1.43884	0.85049
0.0973	0.7861	2.3160	1.48173	0.91422
0.1039	0.1010	2.0657	1.43256	0.85688
0.1083	0.3952	2.1684	1.45261	0.88445

TABLA 4.9.7 : Continuación.

x_1	x_2	ε	n_D	δ [g/cm ³]
0.1146	0.5608	2.2393	1.46505	0.90483
0.1239	0.3273	2.1595	1.44833	0.89023
0.1370	0.2222	2.1111	1.44159	0.89116
0.1500	0.5626	2.2414	1.46669	0.93196
0.1506	0.4433	2.2114	1.45763	0.92090
0.1553	0.2498	2.1268	1.44414	0.90714
0.1756	0.4993	2.2205	1.46306	0.94541
0.1775	0.1386	2.0937	1.43753	0.91478
0.1798	0.3140	2.1600	1.44964	0.93127
0.1824	0.7717	2.3343	1.48476	0.97888
0.2048	0.4176	2.2004	1.45836	0.96008
0.2098	0.0410	2.0664	1.43211	0.93121
0.2110	0.5864	2.2673	1.47146	0.98160
0.2202	0.2946	2.1654	1.44985	0.96040
0.2320	0.2102	2.1303	1.44408	0.96207
0.2361	0.4896	2.2368	1.46487	0.99132
0.2637	0.0458	2.0813	1.43411	0.97258
0.2675	0.3540	2.1997	1.45584	1.00261
0.2840	0.2712	2.1643	1.45050	1.00767
0.2870	0.6366	2.3110	1.47888	1.04699
0.2939	0.5655	2.2809	1.47362	1.04465
0.2978	0.4524	2.2367	1.46455	1.03611
0.2987	0.0769	2.0970	1.43737	1.00201
0.3041	0.5791	2.2881	1.47493	1.05433
0.3433	0.3276	2.1999	1.45717	1.05960
0.3483	0.1124	2.1254	1.44158	1.04355
0.3628	0.4857	2.2601	1.47007	1.09144
0.3639	0.4255	2.2403	1.46552	1.08601
0.3679	0.6022	2.3184	1.48024	1.10869
0.3840	0.2115	2.1645	1.44991	1.08067
0.3919	0.4873	2.2683	1.47176	1.11521
0.3991	0.0353	2.0985	1.43788	1.07665
0.4266	0.1280	2.1434	1.44548	1.10686
0.4347	0.3355	2.2176	1.46149	1.13383
0.4372	0.2529	2.1919	1.45514	1.12741
0.4517	0.5133	2.2978	1.47687	1.16741
0.4607	0.4325	2.2594	1.47035	1.16559
0.4995	0.2016	2.1879	1.45365	1.17304
0.5123	0.3973	2.2714	1.47005	1.20446
0.5245	0.0218	2.1247	1.44110	1.17584
0.5314	0.1102	2.1656	1.44786	1.19000
0.5346	0.3181	2.2449	1.46433	1.21429
0.5376	0.2547	2.2165	1.45932	1.21004
0.5885	0.1500	2.1897	1.45322	1.24139
0.5935	0.3310	2.2645	1.46806	1.26535
0.6262	0.2069	2.2218	1.45920	1.27920
0.6330	0.0584	2.1629	1.44784	1.26898
0.6549	0.2603	2.2468	1.46485	1.30968
0.6779	0.1110	2.1975	1.45359	1.31260
0.7178	0.1243	2.2027	1.45632	1.34842

TABLA 4.9.7: Continuación

x_1	x_2	ϵ	n_D	δ [g/cm ³]
0.7190	0.0392	2.1688	1.44948	1.33989
0.7360	0.1909	2.2427	1.46259	1.37176
0.8025	0.1424	2.2288	1.46131	1.42430
0.8041	0.0588	2.2043	1.45442	1.41590
0.9046	0.0368	2.2129	1.45654	1.50239

TABLA 4.9.8: TETRACLORURO DE CARBONO (1) + ETILBENCENO (2) +
CICLOHEXANO (3)

x_1	x_2	ϵ	n_D	δ [g/cm ³]
0.0189	0.3253	2.1381	1.44673	0.81483
0.0344	0.7206	2.2934	1.47522	0.86032
0.0425	0.5407	2.2256	1.46292	0.85012
0.0447	0.9081	2.3687	1.48887	0.88394
0.0482	0.0313	2.0348	1.42711	0.81094
0.0860	0.6467	2.2772	1.47182	0.88908
0.0895	0.2281	2.1165	1.44163	0.85624
0.1243	0.4102	2.1939	1.45632	0.89615
0.1357	0.7810	2.3425	1.48338	0.93464
0.1451	0.0983	2.0785	1.43445	0.88653
0.1835	0.5382	2.2584	1.46782	0.94854
0.2188	0.6504	2.3129	1.47760	0.98233
0.2316	0.0610	2.0814	1.43448	0.94823
0.2337	0.2820	2.1687	1.45086	0.96531
0.2459	0.1807	2.1311	1.44394	0.96708
0.2554	0.4221	2.2297	1.46219	0.99159
0.2615	0.5798	2.2945	1.47405	1.00748
0.2800	0.3170	2.1930	1.45518	1.00217
0.2987	0.0533	2.0916	1.43627	0.99871
0.3305	0.6377	2.3373	1.48156	1.06249
0.3321	0.2052	2.1597	1.44885	1.03379
0.3675	0.4735	2.2789	1.47039	1.07787
0.3734	0.0417	2.1022	1.43796	1.05586
0.3783	0.3079	2.2124	1.45819	1.07532
0.4025	0.5572	2.3228	1.47871	1.11013
0.4196	0.2039	2.1793	1.45178	1.10092
0.4235	0.3648	2.2478	1.46424	1.11333
0.4375	0.0992	2.1397	1.44456	1.10925
0.4898	0.1729	2.1826	1.45214	1.15421
0.5001	0.3102	2.2435	1.46301	1.16942
0.6115	0.0474	2.1562	1.44667	1.24715
0.6146	0.1938	2.2212	1.45833	1.25543
0.6381	0.2842	2.2674	1.46693	1.27868

TABLA 4.9.8: Continuación

x_1	x_2	ϵ	n_D	δ [g/cm ³]
0.7062	0.2800	2.2829	1.46950	1.33487
0.7185	0.0546	2.1845	1.45127	1.33695
0.7322	0.1386	2.2257	1.45871	1.35116
0.8292	0.0383	2.2038	1.45403	1.43182
0.9402	0.0165	2.2211	1.45654	1.53010

TABLA 4.9.9: TETRACLORURO DE CARBONO (1) + TOLUENO (2) +
ETILBENCENO (3)

x_1	x_2	ϵ	n_D	δ [g/cm ³]
0.0261	0.6356	2.3795	1.49312	0.87871
0.0278	0.4587	2.3819	1.49287	0.87941
0.0280	0.9322	2.3735	1.49336	0.88058
0.0302	0.0458	2.3879	1.49237	0.87997
0.0335	0.1462	2.3853	1.49230	0.88200
0.0353	0.0939	2.3860	1.49232	0.88297
0.0375	0.8213	2.3739	1.49290	0.88652
0.0381	0.2926	2.3831	1.49232	0.88514
0.0427	0.7117	2.3757	1.49276	0.88942
0.0513	0.5677	2.3779	1.49243	0.89427
0.0535	0.2556	2.3817	1.49181	0.89419
0.0798	0.2039	2.3782	1.49101	0.90964
0.0838	0.2361	2.3774	1.49094	0.91233
0.0953	0.4864	2.3732	1.49099	0.92155
0.1001	0.3601	2.3738	1.49073	0.92338
0.1006	0.8327	2.3656	1.49110	0.92821
0.1050	0.0935	2.3778	1.49032	0.92420
0.1054	0.7914	2.3657	1.49090	0.93096
0.1133	0.3765	2.3722	1.49039	0.93183
0.1339	0.5522	2.3668	1.49003	0.94704
0.1391	0.2702	2.3706	1.48957	0.94671
0.1420	0.1291	2.3722	1.48935	0.94687
0.1439	0.6310	2.3636	1.48969	0.95467
0.1463	0.0978	2.3721	1.48919	0.94922
0.1624	0.1136	2.3697	1.48867	0.95929
0.1676	0.4417	2.3641	1.48890	0.96751
0.1727	0.6108	2.3600	1.48878	0.97351
0.1850	0.7602	2.3553	1.48845	0.98457
0.1978	0.5020	2.3588	1.48795	0.98856
0.2055	0.2560	2.3617	1.48762	0.98885
0.2159	0.1841	2.3617	1.48731	0.99407
0.2213	0.0172	2.3651	1.48706	0.99509
0.2224	0.3479	2.3578	1.48730	1.00186
0.2240	0.6065	2.3528	1.48734	1.00822
0.2551	0.4025	2.3529	1.48646	1.02495

TABLA 4.9.9 : Continuación

x_1	x_2	c	n_D	δ [g/cm ³]
0.2671	0.6227	2.3466	1.48597	1.03858
0.2702	0.5382	2.3478	1.48579	1.03858
0.2736	0.0652	2.3569	1.48557	1.02905
0.2754	0.2570	2.3528	1.48570	1.03488
0.2793	0.6672	2.3442	1.48558	1.04868
0.2847	0.1339	2.3537	1.48512	1.03769
0.3084	0.3176	2.3465	1.48454	1.05902
0.3269	0.4618	2.3415	1.48401	1.07627
0.3343	0.1071	2.3473	1.48347	1.07000
0.3427	0.2207	2.3440	1.48342	1.07930
0.3729	0.3395	2.3375	1.48268	1.10467
0.3898	0.5030	2.3302	1.48195	1.12295
0.4120	0.3662	2.3301	1.48120	1.13378
0.4140	0.1664	2.3336	1.48116	1.12685
0.4162	0.0746	2.3359	1.48085	1.12482
0.4341	0.2125	2.3303	1.48057	1.14305
0.4747	0.0331	2.3279	1.47914	1.16437
0.4853	0.3000	2.3207	1.47867	1.18456
0.4927	0.4350	2.3157	1.47834	1.19699
0.4959	0.2134	2.3202	1.47835	1.18808
0.5077	0.0980	2.3208	1.47801	1.19078
0.5385	0.2529	2.3124	1.47692	1.22200
0.5389	0.1243	2.3154	1.47683	1.21500
0.5406	0.4167	2.3080	1.47659	1.23301
0.5946	0.0390	2.3080	1.47470	1.25203
0.6039	0.3258	2.2990	1.47422	1.27719
0.6572	0.2266	2.2920	1.47236	1.31284
0.6753	0.1213	2.2916	1.47162	1.31948
0.6814	0.1632	2.2891	1.47140	1.32747
0.7307	0.2151	2.2785	1.46925	1.37178
0.7659	0.0344	2.2771	1.46805	1.38576
0.8126	0.0969	2.2656	1.46610	1.42998
0.9034	0.0560	2.2472	1.46191	1.50421

COMENTARIOS

Los datos experimentales serán analizados en el próximo capítulo.

El equipo y las técnicas de medición descritas en este capítulo, junto con una cuidadosa adquisición de datos, respaldan la precisión de las mismas y favorecen la interpretación ante posibles interacciones débiles que no serían detectadas por otros métodos.

Para adquirir datos experimentales con las características de los que aquí presento son necesarios innumerables requisitos externos que están vinculados indirectamente con el proceso de medición. Éste es el motivo por el que se me hizo difícil completar cada sistema con datos igualmente precisos y justifica la diferencia en la cantidad de datos para uno u otro sistema.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. H. Buep and M. Barón, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 840-843
2. A. H. Buep, M. B. Rebollo Paz and J. L. Touron, *J. Mol. Liquids*, 45 (1990) 237-252.
3. A. H. Buep, *J. Mol. Liquids*, 51 (1992) 279-306.
4. a) Th. G. Scholte, *Physica*, XV (1949), 5-6, 437-449.
b) C. J. Böttcher, "*Theory of Electric Polarization*", Elsevier, Amsterdam, 1953, Vol. I, pp. 181-189.
c) C. Grosse and J. L. Greffe, *Le Journal de Physique*, 37 (1976) 115-121.
d) M. A. Acuña de Molina, P. Brito and C. Grosse, *An. Asoc. Quím. Argentina*, 74(2) (1986) 199-206.
5. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1486-1493.
6. J. A. Riddick and W. B. Bunger, "*Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*", 3rd. Edition, Wiley-Interscience, New York 1970.
7. M. Barón, J. Calatroni, M. Febrer, C. D. Vara, P. A. de Rasemberg and E. Molina Nelson, *Acta Científica*, 1 (1968) 43-47.
8. a) Teodosia Arauz Castex, Pedro Diaz de Vivar, Maria B. Rebollo Paz and Adrián H. Buep, *Rev. Sci. Instrum.* 66(4), 3067-3068, Abril 1995.
b) M. Barón, P. Diaz de Vivar and C. Henderson, *An. Asoc. Quím. Argentina*, 64 (1976) 383-390.
c) N. E. Hill, W.E. Vaughan, A.H.Price, and M.Davies, "*Dielectric Properties and Molecular Behaviour*" (Van Nostrand Reinhold, London, 1969)
d) C.C.Meredith and G.F. Wright, *Can. J. Technol.* 33,182 (1955).
9. M. Barón, *Anales Asoc. Quím. Argentina* 67, 203-206 (1979).

10. O. Kiyohara and G. Benson, *J. Chem. Thermodynamics*, 9 (1977) 691-695.
11. M. Barón, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 4873-4875.
12. P. Pérez, T. E. Block and Ch. M. Knobler, *J. Chem. Eng. Data*, 16 (1971) 333-335.
13. J. Nath and B. Narain, *J. Chem. Eng. Data*, 27 (1983) 308-312.
14. M. K. Kumaran and G. C. Benson, *J. Chem. Thermodynamics*, 16 (1984), 183-187.
15. F. Mato y F. Fernández Polanco, *An. Quím.*, 70 (1984) 76-81.

CAPITULO 5

SISTEMAS MULTICOMPONENTES LÍQUIDOS ANÁLISIS DE DATOS Y RESULTADOS

GLOSARIO

A los efectos de agilizar la lectura y evitar longitudes excesivas en las denominaciones de los compuestos estudiados y de las diferentes hipótesis que propongo, usaré la siguiente nomenclatura:

TC : tetracloruro de carbono

CX : ciclohexano

TO : tolueno

ET : etilbenceno

TC:TO : complejo 1:1 tetracloruro de carbono con tolueno

TC:ET : complejo 1:1 tetracloruro de carbono con etilbenceno

En el texto:

TC+CX : sistema binario tetracloruro de carbono + ciclohexano

TO+ET : sistema binario tolueno + etilbenceno

TC+TO : sistema binario tetracloruro de carbono + tolueno

TC+ET : sistema binario tetracloruro de carbono + etilbenceno

TO+CX : sistema binario tolueno + ciclohexano

ET+CX : sistema binario etilbenceno + ciclohexano

TC+TO+CX : sistema ternario tetracloruro de carbono + tolueno + ciclohexano

TC+ET+CX : sistema ternario tetracloruro de carbono + etilbenceno + ciclohexano

TC+TO+ET : sistema ternario tetracloruro de carbono + tolueno+ etilbenceno

H1, H2, H3, H4 indican la hipótesis usada para realizar los cálculos teóricos (Capítulo 3).

En tablas y gráficos:

TCCX : sistema binario tetracloruro de carbono + ciclohexano

TOET : sistema binario tolueno + etilbenceno

TCTO : sistema binario tetracloruro de carbono + tolueno

TCET : sistema binario tetracloruro de carbono + etilbenceno

TOCX : sistema binario tolueno + ciclohexano

ETCX : sistema binario etilbenceno + ciclohexano

TCTOCX : sistema ternario tetracloruro de carbono + tolueno + ciclohexano

TCETCX : sistema ternario tetracloruro de carbono + etilbenceno + ciclohexano

TCTOET : sistema ternario tetracloruro de carbono + tolueno+ etilbenceno

La letra i ($=n^2$) : después de la abreviatura del sistema, indica el exceso del cuadrado del índice de refracción o permitividad de exceso a frecuencias altas.

La letra p ($=\epsilon$) : después de la abreviatura del sistema indica permitividad de exceso a frecuencias bajas.

1, 2, 3 o 4 : a continuación de "i" o "p" indican la hipótesis con la que están tratados los datos.

En los sistemas ternarios, además, se agregan los pares de números 12, 13 ó 23, para identificar los diferentes cortes transversales a la superficie de exceso (Cap. 3): 12 indica que en todo el corte $x_1 = x_2$, 13 que $x_1 = x_3$ y 23 que $x_2 = x_3$.

5.1 INTRODUCCIÓN

A diferencia de los tratamientos habituales basados en factores de corrección más o menos arbitrarios (1), el tratamiento desarrollado en este grupo de trabajo del Laboratorio de Propiedades Dieléctricas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA (2-4) considera el caso general de soluciones de no-electrolitos en donde no existen uniones hidrógeno, y permite interpretar los excesos dieléctricos de acuerdo con las teorías generales de mezclas (5), como la suma de cuatro contribuciones bien definidas:

- 1.- una de empaquetamiento o posicional, que se refiere a la ubicación de las moléculas en el sistema, cuyo valor no está afectado por la naturaleza de las uniones químicas de los constituyentes sino sólo por su forma y tamaños relativos.
- 2.- otra, originada en la interacción de moléculas iguales que se manifiesta en forma de autoasociaciones.
- 3.- una tercera, que surge de la interacción debida a las diferencias en la naturaleza química entre las moléculas de los componentes, las cuales están rodeadas de campos de fuerza de distinta magnitud, y forman complejos de transferencia de carga.
- 4.- una cuarta, debida a los cambios en la polarizabilidad efectiva de cada especie durante el proceso de mezcla cuando los componentes puros tienen diferentes polarizabilidades.

En este trabajo, propongo calcular las polarizabilidades efectivas de cada especie considerando una cavidad variable de forma elipsoidal que cambia su volumen con la concentración.

El tratamiento (2-4), resultó apropiado para estudiar por métodos dieléctricos, tanto sistemas compuestos por tetracloruro de carbono + alquilbencenos, en los que se forman productos de interacción a través de la transferencia de cargas entre ellos, como también del sistema tetracloruro de carbono + ciclohexano, empleando las polarizabilidades efectivas calculadas con el modelo de Onsager con cavidad esférica (6).

No sucedió lo mismo con los excesos dieléctricos de las soluciones homogéneas binarias de tolueno + ciclohexano y etilbenceno + ciclohexano, cuyos excesos dieléctricos no pudieron ser explicados con este modelo, ya que no encontré acuerdo entre las curvas teóricas calculadas y las experimentales. Además el comportamiento dieléctrico de dichos sistemas no se puede explicar con las hipótesis de formación de complejos porque sistemas no hay pruebas experimentales que sugieran su existencia.

En busca de un tratamiento de validez general, no limitado a determinadas mezclas, los valores apreciables del volumen molar de exceso en esas soluciones me llevaron a pensar que cuando se utilizan los modelos de cavidad, el empleo de las cavidades de los líquidos puros para describir las polarizabilidades efectivas de cada componente en la mezcla no era una buena aproximación, por lo menos en esos casos, y me hicieron focalizar la atención en la descripción de la cavidad como posible fuente responsable de esas discrepancias.

Por lo tanto, en este trabajo he priorizado las influencias derivadas del tamaño y forma de las cavidades, campo que no había sido explorado en este tipo de mezclas.

El estudio que efectué incluyó dos enfoques distintos pero no excluyentes:

- 1) Uno referido a la forma de la cavidad, donde adopto para ésta un elipsoide en lugar de una esfera.
- 2) El otro, relacionado con las dimensiones de la cavidad, y en el cual propongo elegir como tamaño de la misma, el surgido del volumen molar parcial de cada especie en la mezcla.

El primer enfoque, aunque presentado teóricamente al desarrollar el tratamiento mencionado (2-4), no había sido aplicado aún en el caso de soluciones. Su utilización brinda como resultado inmediato una descripción más completa de las polarizabilidades de cada líquido y además permite la obtención de un valor de momento dipolar más representativo ya que se pueden calcular las componentes según los tres ejes cartesianos.

El segundo aspecto, no tratado en absoluto hasta ahora en trabajos anteriores al estudiar soluciones binarias, tiene en cuenta la variación de las dimensiones de la cavidad

que ocupa cada especie (molécula o producto de interacción), dependiendo de cuál sea su concentración en la mezcla. Si bien hay antecedentes en los que se sugieren diferentes criterios para elegir el tamaño de la cavidad (7) ellos se refieren fundamentalmente a su aplicación a líquidos puros.

En este capítulo analizo los resultados de las mediciones experimentales expuestos en el capítulo anterior usando los enfoques 1) y 2) planteados anteriormente.

Las soluciones binarias examinadas fueron consideradas como:

- i) Un sistema de dos líquidos A y B ninguno de los cuales es autoasociado y entre los que no se forman productos de interacción.
- ii) Un sistema de líquidos A y B no autoasociados que forman complejos de transferencia de carga.

Los sistemas ternarios estudiados estuvieron constituidos por:

- i) Una solución de líquidos A, B y C donde ninguno de ellos presenta autoasociaciones, y cuyos componentes A y B sólo forman complejos 1:1 del tipo A:B en solución.
- ii) Una solución de líquidos A, B y C no autoasociados que forman dos complejos 1:1 diferentes, A:B y A:C, en solución.

5.2. AJUSTES DE DATOS EXPERIMENTALES

Calculé los valores de exceso, listados en la Tablas 5.3.1 a 5.3.9 y cuya representación gráfica se puede observar en los Gráficos 5.3.1 a 5.3.9, a partir de medidas experimentales de permitividad, densidad e índice de refracción para la línea D del sodio, usando las siguientes relaciones:

$$\varepsilon^E = \varepsilon_s - \sum \phi_i^o \varepsilon_i \quad [5.1]$$

$$n_D^{2E} = n_{D_s}^2 - \sum \phi_i^o n_{D_i}^2 \quad [5.2]$$

$$V_m^E = V_{mS} - \sum x_i^o V_{mS} \quad [5.3]$$

donde ϵ , n_D^2 , V_m , ϕ^o y x^o son respectivamente: permitividad, índice de refracción, volumen molar, fracciones ideales en volumen y molar de los componentes. Los subíndices S se refieren a la solución y el subíndice i a los componentes puros A y B en soluciones binarias y A, B, C, en sistemas ternarios.

Los errores en ϵ^E , n_D^{2E} y V_m^E para todas las concentraciones fueron menores que 6×10^{-4} , 6×10^{-4} y 3×10^{-3} cm³/mol respectivamente. Valores obtenidos por la suma de los errores parciales de los datos experimentales (Capítulo 4), de acuerdo con las relaciones [5.1], [5.2] y [5.3].

Cada conjunto de resultados para las soluciones binarias se ajustó por cuadrados mínimos, con todos los puntos igualmente pesados usando una adaptación de la ecuación propuesta por Cibulka (8.a) :

$$Y_{MN}^E = C_M^o (1 - C_M^o) \left(\sum_{j=1}^j a_j (C_M^o)^{j-1} \right) \quad [5.4]$$

donde Y_{MN}^E se refiere a todos los excesos binarios (ϵ^E , n_D^{2E} y V_m^E), C_M^o representa la fracción ϕ_M^o o x_M^o para los componentes M (con M igual a A ó B ó C, y N igual a A ó B ó C, siendo siempre $M \neq N$) en la solución (M + N) y a_j son los coeficientes del ajuste. Para las soluciones ternarias usé el mismo tipo de polinomio de ajuste, extendiendo la validez del polinomio [5.4] según el planteo sugerido por Nagata y Tamura (8.b) obteniendo la siguiente expresión para Y_{MNP}^E :

$$Y_{MNP}^E = Y_{MN}^E + Y_{MP}^E + Y_{NP}^E + C_M^o C_N^o (1 - C_M^o - C_N^o) (b_1 + b_2 C_M^o + b_3 C_N^o + b_4 C_M^o{}^2 + b_5 C_N^o{}^2 + b_6 C_M^o C_N^o + b_7 C_M^o{}^3 + b_8 C_N^o{}^3 + b_9 C_M^o{}^2 C_N^o + b_{10} C_M^o C_N^o{}^2) \quad [5.5]$$

donde M, N y P pueden ser cualquiera de las componentes A, B o C, verificándose $M \neq N \neq P$ en la solución (M + N + P).

Y_{MNP}^E representa todos los excesos ternarios (ϵ^E , n_D^{2E} y V_m^E), Y_{MN}^E , Y_{MP}^E e Y_{NP}^E son los polinomios de ajuste de las soluciones binarias correspondientes a la ecuación [5.4], C_M^0 y C_N^0 representan las fracciones ϕ_M^0 y ϕ_N^0 , o x_M^0 y x_N^0 para los componentes M, N en la solución (M + N + P) y b_k son los coeficientes del polinomio.

5.3. EXCESOS EXPERIMENTALES DE PERMITIVIDAD A BAJAS Y ALTAS FRECUENCIAS Y DE VOLUMEN MOLAR A 298.15 K.

A continuación adjunto las tablas y gráficos de los excesos experimentales de permitividad a bajas y altas frecuencias y de volumen molar de los sistema binarios y ternarios, a una temperatura de 298.15 K, y también las tablas que contienen los coeficientes de los polinomios que los representan.

SISTEMAS BINARIOS

TABLAS 5.3.1-2 :

Excesos experimentales de permitividad a bajas y altas frecuencias y de volumen molar a 298.15 K.

1) TCCX				2) TOET			
x_{1c}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol	x_{1o}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol
0.0000	0	0	0	0.0000	0	0	0
0.1017	-15	-9	83	0.9127	1	0	-5
0.1908	-25	-16	135	0.8168	2	1	-7
0.2770	-30	-20	167	0.7482	3	0	-11
0.3700	-38	-24	182	0.6485	4	2	-13
0.4415	-40	-25	187	0.5379	3	2	-15
0.5159	-43	-26	187	0.4243	3	2	-16
0.5529	-44	-26	182	0.3458	4	1	-13
0.6050	-43	-25	173	0.2277	2	0	-8
0.6836	-37	-23	157	0.1381	1	1	-6
0.7515	-34	-20	144	0.0412	1	0	-2
0.8190	-30	-16	118	1.0000	0	0	0
0.8992	-20	-9	70				
1.0000	0	0	0				

TABLAS 5.3.3-4

Excesos experimentales de permitividad a bajas y altas frecuencias y de volumen molar a 298.15 K.

3) TCTO				4) TCET			
x_{tc}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol	x_{tc}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol
0.0000	0	0	0	0.0000	0	0	0
0.0576	20	9	-8	0.0876	21	6	-4
0.1109	33	18	-15	0.1967	36	13	-12
0.1643	46	26	-22	0.2732	47	16	-14
0.3015	70	42	-35	0.3840	55	23	-23
0.3943	77	51	-39	0.4639	56	25	-26
0.4802	83	53	-41	0.5120	57	27	-29
0.5349	81	51	-44	0.6093	57	27	-32
0.6208	75	50	-40	0.6876	51	26	-32
0.7037	70	45	-37	0.7948	45	22	-28
0.7956	51	35	-28	0.8436	36	17	-24
0.8790	37	21	-17	0.8951	25	13	-19
0.9375	20	11	-9	0.9402	18	8	-11
1.0000	0	0	0	1.0000	0	0	0

TABLAS 5.3.5-6

Excesos experimentales de permitividad a bajas y altas frecuencias y de volumen molar a 298.15 K.

5) TOCX				6) ETCX			
x_{to}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol	x_{et}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol
0.0000	0	0	0	0.0000	0	0	0
0.0966	-50	-40	233	0.0615	-38	-23	149
0.1574	-74	-58	348	0.1498	-86	-46	323
0.2542	-109	-80	478	0.2266	-115	-66	426
0.3199	-122	-86	531	0.3616	-143	-76	509
0.4092	-137	-98	577	0.4839	-153	-81	520
0.4905	-141	-98	575	0.6279	-140	-72	467
0.6553	-126	-81	480	0.7283	-115	-59	380
0.7439	-104	-71	389	0.8391	-75	-36	249
0.7893	-90	-58	325	0.9548	-21	-14	85
0.8768	-58	-41	207	1.0000	0	0	0
0.9447	-23	-21	99				
1.0000	0	0	0				

SISTEMAS TERNARIOS

TABLA 5.3.7

Excesos experimentales de permitividad a bajas y altas frecuencias y de volumen molar a 298.15 K.

7) TCTOCX				
x_{1c}	x_{1o}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol
0.0318	0.5343	-123	-90	532
0.0478	0.3355	-110	-86	525
0.0509	0.9243	6	-4	41
0.0702	0.6240	-90	-66	427
0.0744	0.7199	-71	-48	319
0.0745	0.0789	-47	-35	211
0.0754	0.2698	-101	-74	467
0.0780	0.4824	-108	-81	513
0.0841	0.2071	-83	-62	403
0.0973	0.7860	-35	-25	206
0.1039	0.1010	-56	-43	251
0.1083	0.3952	-103	-75	507
0.1146	0.5608	-80	-63	434
0.1238	0.3273	-95	-74	488
0.1368	0.2222	-89	-64	409
0.1500	0.5626	-71	-55	392
0.1506	0.4433	-86	-71	465
0.1553	0.2496	-88	-65	430
0.1756	0.4993	-71	-55	416
0.1773	0.1386	-60	-46	313
0.1775	0.7034	-15		
0.1798	0.3140	-78	-63	448
0.1824	0.7717	18	3	83
0.2046	0.4176	-72	-51	422
0.2098	0.0410	-42	-29	194
0.2108	0.5863	-41	-29	303
0.2202	0.2946	-76	-56	421
0.2319	0.2100	-69	-58	379
0.2361	0.4896	-52	-44	357
0.2637	0.0458	-43	-32	213
0.2675	0.3540	-56	-54	389
0.2840	0.2712	-63	-51	379
0.2870	0.6366	15	2	136
0.2939	0.5655	-7	-9	224
0.2978	0.4523	-43	-39	
0.2987	0.0768	-50	-36	248
0.3041	0.5791	5	-10	
0.3433	0.3276	-45	-36	329
0.3483	0.1124	-54	-37	288

TABLA 5.3.7: Continuación.

x_{1c}	x_{1o}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol
0.3628	0.4857	-11	-16	223
0.3640	0.4255	-12	-22	267
0.3679	0.6021	51	28	37
0.3840	0.2115	-54	-41	316
0.3919	0.4873	7	-1	181
0.3991	0.0353	-43	-29	218
0.4266	0.1280	-45	-34	280
0.4347	0.3355	-21	-21	248
0.4372	0.2529	-36	-31	280
0.4517	0.5133	61	29	39
0.4607	0.4325	20	2	145
0.4995	0.2016	-36	-28	238
0.5123	0.3973	25	14	110
0.5245	0.0218	-42	-29	200
0.5314	0.1102	-37	-31	235
0.5346	0.3181	12		
0.5378	0.2547	-13	-17	183
0.5885	0.1500	-20	-20	181
0.5935	0.3310	35	13	70
0.6262	0.2069	-2	-9	127
0.6330	0.0584	-36	-22	177
0.6549	0.2603	30	8	60
0.6779	0.1110	-17	-16	136
0.7178	0.1243	-2	-8	92
0.7189	0.0392	-25	-20	138
0.7360	0.1907	22	8	32
0.8025	0.1422	22	7	15
0.8040	0.0588	-10	-9	75
0.9046	0.0368	0	-5	30

TABLA 5.3.8

Excesos experimentales de permitividad a bajas y altas frecuencias y de volumen molar a 298.15 K.

8) TCETCX				
x_{1c}	x_{1ct}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol
0.0190	0.3254	-137	-71	506
0.0344	0.7206	-93	-49	371
0.0426	0.5407	-133	-65	484
0.0447	0.9081	-15	-6	105

TABLA 5.3.8: Continuación.

x_{ic}	x_{ei}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol
0.0482	0.0314	-28	-15	130
0.0860	0.6467	-94	-55	394
0.0895	0.2281	-105	-74	456
0.1243	0.4103	-120	-68	471
0.1357	0.7810	-24	-20	195
0.1452	0.0984	-62	-44	312
0.1836	0.5382	-82	-50	377
0.2189	0.6505	-26	-20	255
0.2316	0.0610	-48	-37	257
0.2337	0.2821	-91	-58	408
0.2459	0.1807	-80	-48	377
0.2555	0.4221	-77	-46	373
0.2615	0.5798	-39	-26	276
0.2801	0.3170	-83	-52	385
0.2987	0.0533	-50	-30	243
0.3306	0.6378	29	12	66
0.3322	0.2052	-73	-42	345
0.3675	0.4735	-19	-22	251
0.3735	0.0417	-48	-25	221
0.3783	0.3080	-59	-40	322
0.4025	0.5572	28	17	76
0.4197	0.2040	-56	-39	299
0.4236	0.3649	-28	-30	273
0.4376	0.0993	-52	-29	251
0.4898	0.1730	-44	-28	258
0.5001	0.3102	-18	-25	234
0.6115	0.0475	-39	-19	174
0.6146	0.1938	-17	-20	177
0.6381	0.2843	21	6	93
0.7062	0.2800	40	20	-7
0.7185	0.0547	-24	-11	131
0.7322	0.1386	-3	-4	98
0.8292	0.0383	-11	-7	80
0.9403	0.0166	0	0	29

TABLA 5.3.9

Excesos experimentales de permitividad a bajas y altas frecuencias y de volumen molar a 298.15 K.

9) TCTOET				
x_{ic}	x_{io}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol
0.0261	0.6357	11	6	-5
0.0279	0.4588	7	4	14
0.0280	0.9322	8	8	-5

TABLA 5.3.9: Continuación.

x_{ic}	x_{io}	ϵ^E *10 ⁴	n_D^{2E} *10 ⁴	V_m^E *10 ³ cm ³ /mol
0.0302	0.0459	5	-1	12
0.0335	0.1462	-1	-2	28
0.0353	0.0940	0	1	24
0.0376	0.8214	6	6	6
0.0382	0.2927	6	0	32
0.0427	0.7118	11	9	-2
0.0513	0.5677	19	10	11
0.0536	0.2557	8	-1	38
0.0798	0.2040	0	-1	50
0.0839	0.2361	3	0	51
0.0954	0.4865	22	9	26
0.1002	0.3601	12	7	40
0.1007	0.8327	22	13	12
0.1051	0.0935	13	2	48
0.1055	0.7915	22	12	16
0.1134	0.3766	18	9	45
0.1339	0.5522	28	16	24
0.1391	0.2702	19	9	60
0.1420	0.1292	14	6	65
0.1440	0.6311	27	15	20
0.1463	0.0978	14	5	66
0.1624	0.1136	15	4	74
0.1676	0.4417	29	15	30
0.1727	0.6108	31	16	24
0.1850	0.7603	36	18	14
0.1979	0.5021	35	16	19
0.2056	0.2560	25	13	66
0.2159	0.1841	25	13	70
0.2214	0.0172	35	10	
0.2225	0.3480	30	20	37
0.2240	0.6065	39	24	
0.2551	0.4026	43	27	18
0.2671	0.6228	50	27	30
0.2702	0.5383	46	24	
0.2737	0.0652	38	15	
0.2755	0.2571	41	23	50
0.2794	0.6673	57	29	16
0.2847	0.1339	37	13	66
0.3085	0.3176	43	22	13
0.3270	0.4619	57	28	14
0.3344	0.1072	43	12	60
0.3427	0.2208	48	21	37
0.3729	0.3396	61	33	7
0.3899	0.5031	58	34	14
0.4121	0.3662	58	31	-3
0.4141	0.1664	44	25	38
0.4163	0.0746	48	15	52
0.4341	0.2125	55	30	

TABLA 5.3.9: Continuación.

X_{1c}	X_{1o}	ϵ^E $*10^4$	n_D^{2E} $*10^4$	V_m^E $*10^3$ cm ³ /mol
0.4748	0.0331	51	23	20
0.4853	0.3000	69	32	-5
0.4928	0.4350	71	37	7
0.4960	0.2135	57	30	16
0.5078	0.0981	51	27	32
0.5385	0.2530	63	36	1
0.5389	0.1243	56	27	28
0.5406	0.4168	73	38	-7
0.5947	0.0390	52	20	10
0.6040	0.3258	68	35	-16
0.6573	0.2267	62	35	-18
0.6753	0.1214	55	26	-3
0.6814	0.1633	56	30	-1
0.7307	0.2151	59	30	-15
0.7659	0.0344	46	20	-7
0.8126	0.0969	42	26	-18
0.9034	0.0560	20	13	

Los coeficientes a_j y b_k de los polinomios que representan los valores de exceso de permitividad a frecuencias altas y bajas y el volumen molar de exceso, y las correspondientes desviaciones standard $\sigma(Y^E)$ se muestran en las Tablas 5.3.10 y 5.3.11.

TABLA 5.3.10

Valores de los coeficientes y de las desviaciones standard de los polinomios de ajuste de los excesos en permitividad a ambas frecuencias y de volumen.

SISTEMAS BINARIOS

SISTEMA	COEFICIENTE	ϵ^E	n_D^{2E}	V_m^E cm ³ /mol
TCCX	a1	-0.0172	-0.01037	1.031
	a2	-	-	-.979
	a3	-	-	.811
	σ	$3*10^{-4}$	$5*10^{-5}$	$3*10^{-3}$
TOET	a1	.00141	.00057	-.057
	σ	$6*10^{-5}$	$7*10^{-5}$	$1*10^{-3}$

TABLA 5.3.10: Continuación.

SISTEMA	COEFI- CIENTE	ϵ^E	n_D^{2E}	V_m^E cm ³ /mol
TCTO	a1	.0328	.0208	-.168
	σ	2*10 ⁻⁴	2*10 ⁻⁴	1*10 ⁻³
TCET	a1	.0211	.0106	-.027
	a2	.0054	-	-.179
	σ	3*10 ⁻⁴	3*10 ⁻⁴	1*10 ⁻³
TOCX	a1	-.0583	-.0444	2.780
	a2	.0049	.0109	-1.001
	σ	2*10 ⁻⁴	3*10 ⁻⁴	3*10 ⁻³
ETCX	a1	-.0684	-.0389	2.786
	a2	.0147	.0131	-1.919
	a3	-	-	1.001
	σ	2*10 ⁻⁴	3*10 ⁻⁴	5*10 ⁻³

TABLA 5.3.11

Valores de los coeficientes y de las desviaciones standard de los polinomios de ajuste de los excesos en permitividad a ambas frecuencias y de volumen.

SISTEMAS TERNARIOS

SISTEMA	COEFI- CIENTE	$\epsilon^E * 10^4$	$n_D^{2E} * 10^4$	$V_m^E * 10^3$ cm ³ /mol
TCTOET	b1	-.2628	-.2589	10.819
	b2	.8383	2.3145	-15.266
	b3	.3499	-.5733	-14.729
	b4	-1.2756	-3.8598	22.372
	b5	.6428	2.5130	-4.060
	b6	-.5795	-2.1237	-78.638
	b7	.5990	2.1975	-16.523
	b8	-.9337	-2.2217	12.286
	b9	1.0002	.9745	65.609
	b10	-1.5244	.3288	130.019
	σ	3*10 ⁻⁴	3*10 ⁻⁴	5*10 ⁻³

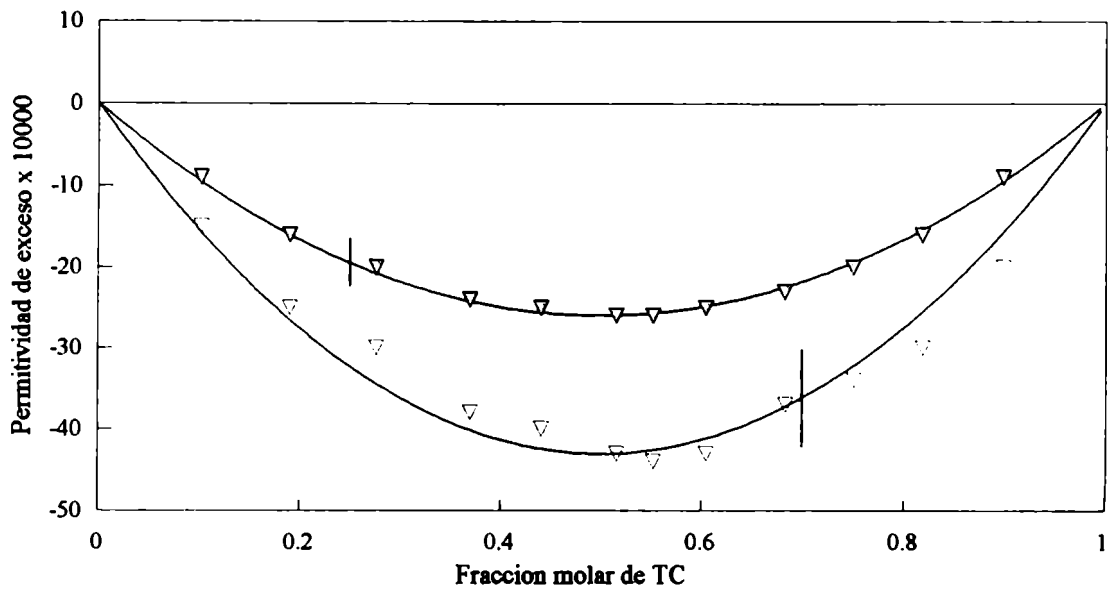
TABLA 5.3.11: Continuación.

SISTEMA	COEFI- CIENTE	$\epsilon^E \cdot 10^4$	$n_D^E \cdot 10^4$	$V_m^E \cdot 10^3$ cm ³ /mol
TCTOCX	b1	.0176	.0853	-13.513
	b2	.1538	- .4914	47.797
	b3	- .1627	- .6423	71.687
	b4	- .2774	.9856	- 41.226
	b5	.9369	1.5648	-122.825
	b6	- .2166	2.0822	-207.678
	b7	.2922	- .7484	- 2.544
	b8	- .9574	-1.2115	69.686
	b9	.4148	-1.9259	132.645
	b10	-1.0953	-2.5460	203.864
	σ	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
TCETCX	b1	.1837	- .5251	7.735
	b2	- .6316	3.1892	- 47.958
	b3	-1.1705	1.4722	- 13.287
	b4	.8690	-5.4687	76.496
	b5	2.4030	-1.0930	- 25.860
	b6	2.6056	-7.5561	83.843
	b7	- .4407	3.0671	- 43.635
	b8	-1.5181	- .2448	51.002
	b9	-1.4881	5.9636	- 37.046
	b10	-3.0523	4.9158	- 18.676
	σ	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$

Debo aclarar que los espacios vacíos en las Tablas 5.3.7-9 se deben a que los valores experimentales de esas propiedades no se pudieron tomar por causas accidentales.

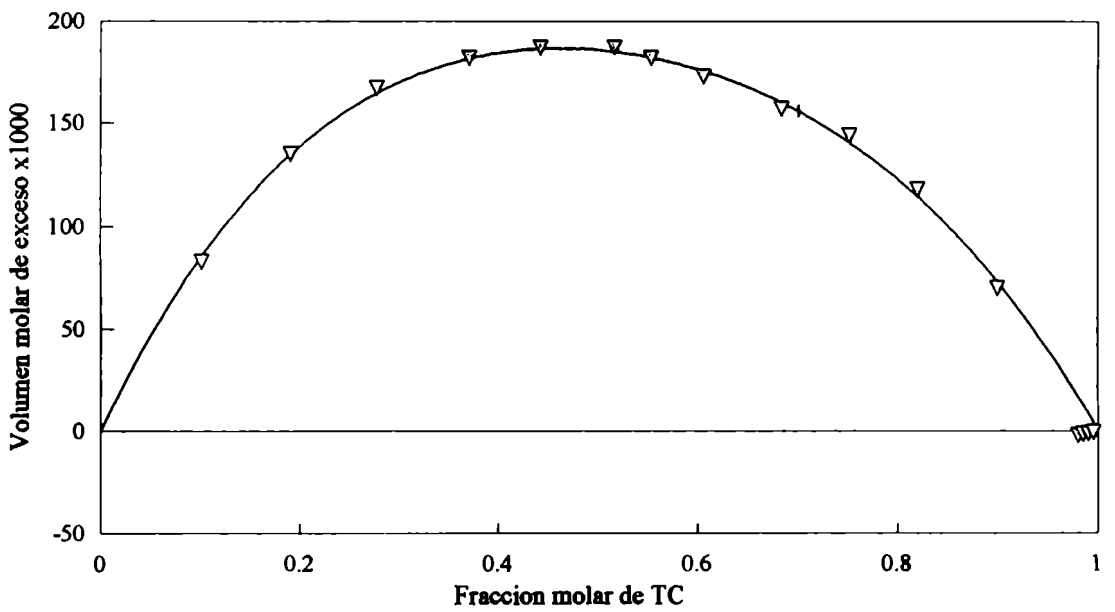
En las páginas siguientes adjunto en los Gráficos 5.3.1 a 5.3.9, las curvas que representan a los diferentes excesos en función de las fracciones molares.

**GRAFICO 5.3.1 (a y b): SISTEMA TCCX
EXCESOS DIELECTRICOS EXPERIMENTALES**



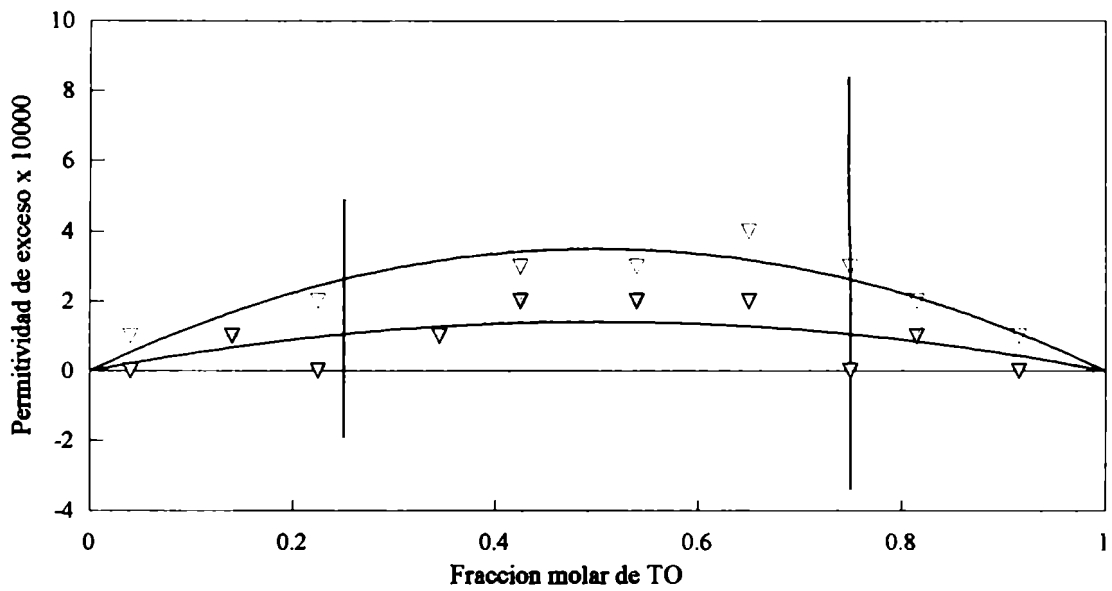
— a) Permitividad de exceso a frec. bajas. - - b) Permitividad de exceso a frec. opticas.
 △ Puntos experimentales a frec. bajas. ▽ Puntos experimentales a frec. altas.

**GRAFICO 5.3.1 (c): SISTEMA TCCX
VOLUMEN MOLAR DE EXCESO EXPERIMENTAL**



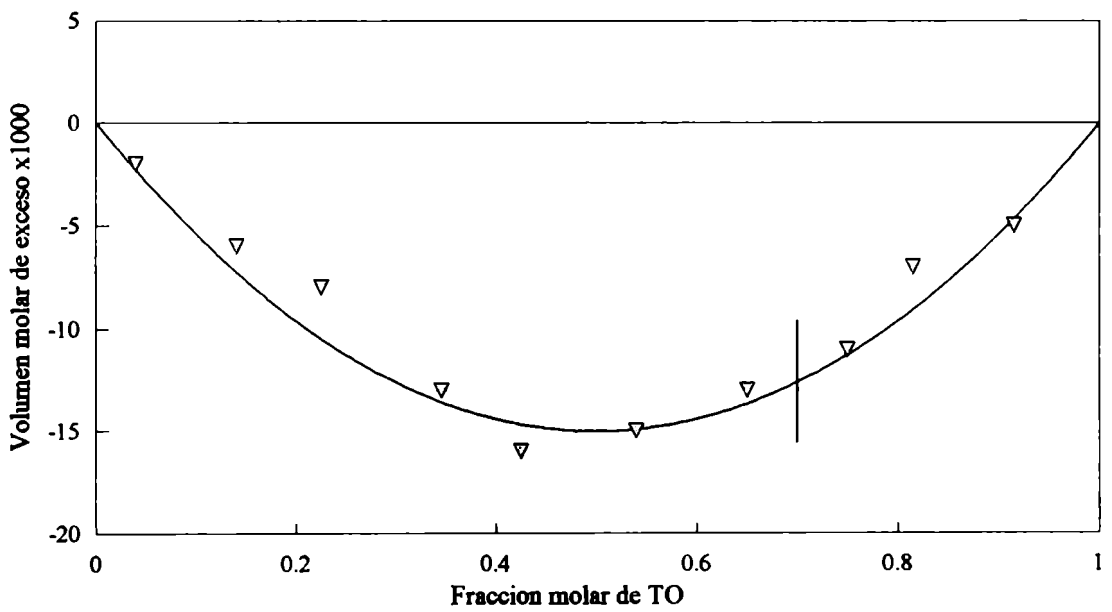
— Volumen molar de exceso. ▽ Puntos experimentales.

**GRAFICO 5.3.2 (a y b): SISTEMA TOET
EXCESOS DIELECTRICOS EXPERIMENTALES**



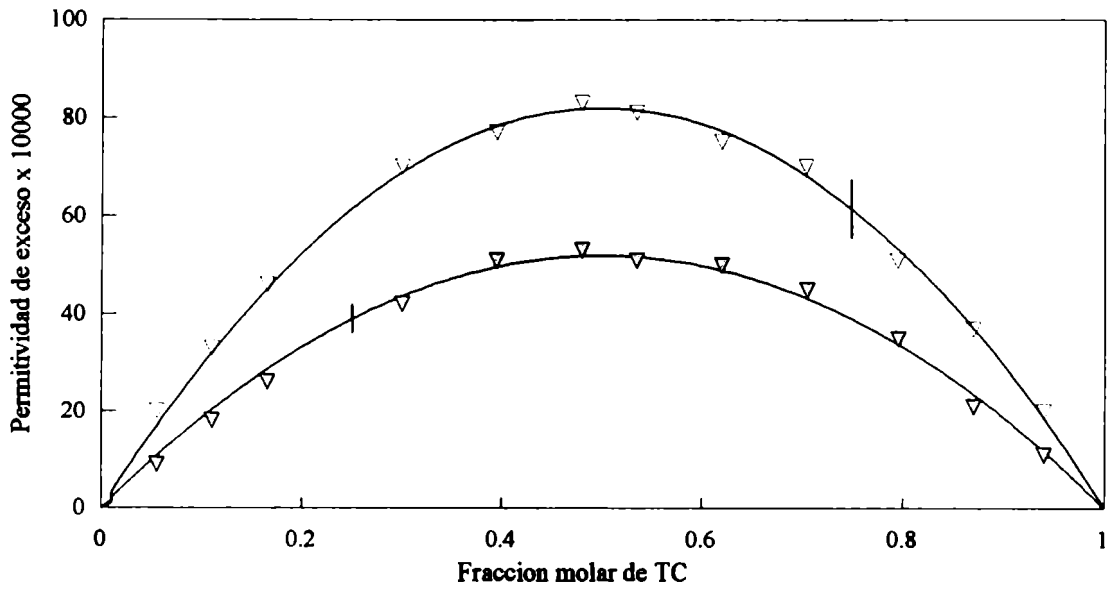
— a) Permitividad de exceso a frec. bajas. — b) Permitividad de exceso a frec. opticas.
 ▽ Puntos experimentales a frec. bajas. ▽ Puntos experimentales a frec. altas.

**GRAFICO 5.3.2 (c): SISTEMA TOET
VOLUMEN MOLAR DE EXCESO EXPERIMENTAL**



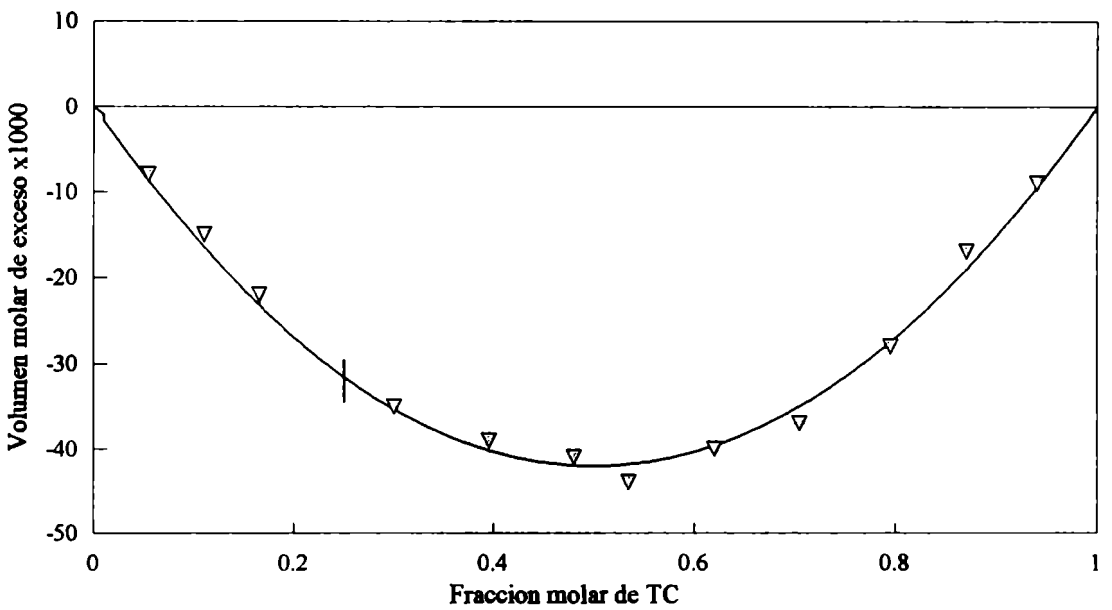
— Volumen molar de exceso. ▽ Puntos experimentales.

**GRAFICO 5.3.3 (a y b): SISTEMA TCTO
EXCESOS DIELECTRICOS EXPERIMENTALES**



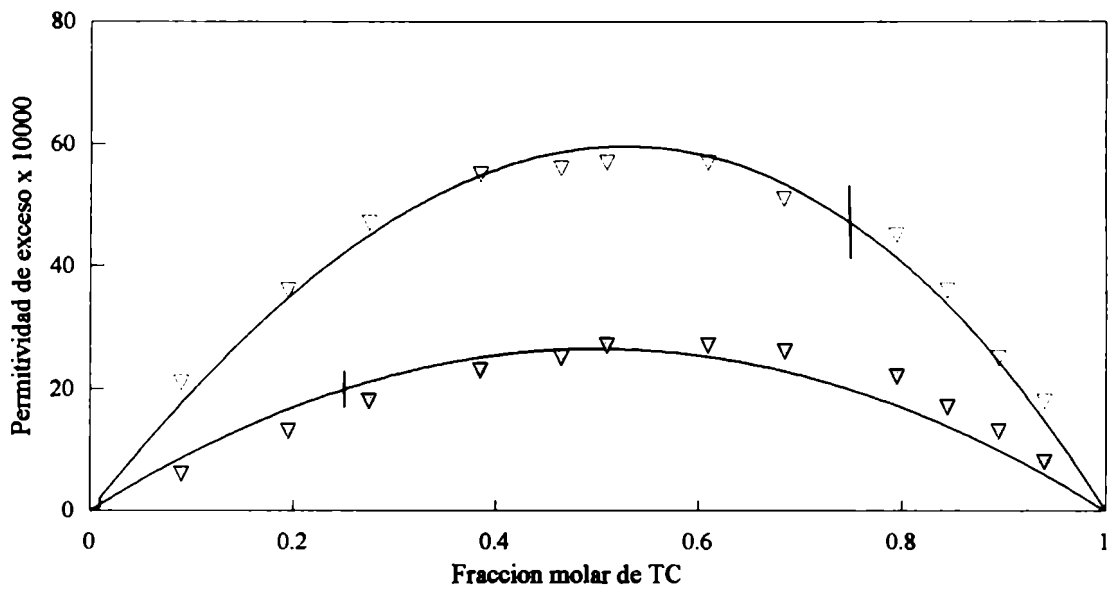
— a) Permitividad de exceso a frec. bajas. — b) Permitividad de exceso a frec. opticas.
 ▽ Puntos experimentales a frec. bajas. ▽ Puntos experimentales a frec. altas.

**GRAFICO 5.3.3 (c): SISTEMA TCTO
VOLUMEN DE EXCESO EXPERIMENTAL**



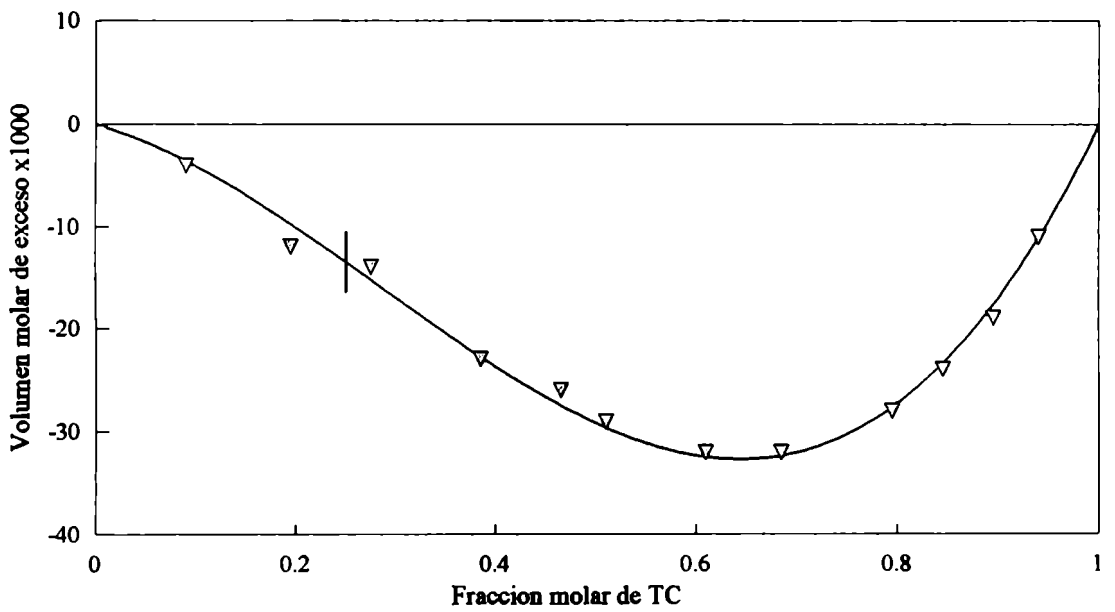
— Volumen molar de exceso. ▽ Puntos experimentales.

**GRAFICO 5.3.4 (a y b): SISTEMA TCET
EXCESOS DIELECTRICOS EXPERIMENTALES**



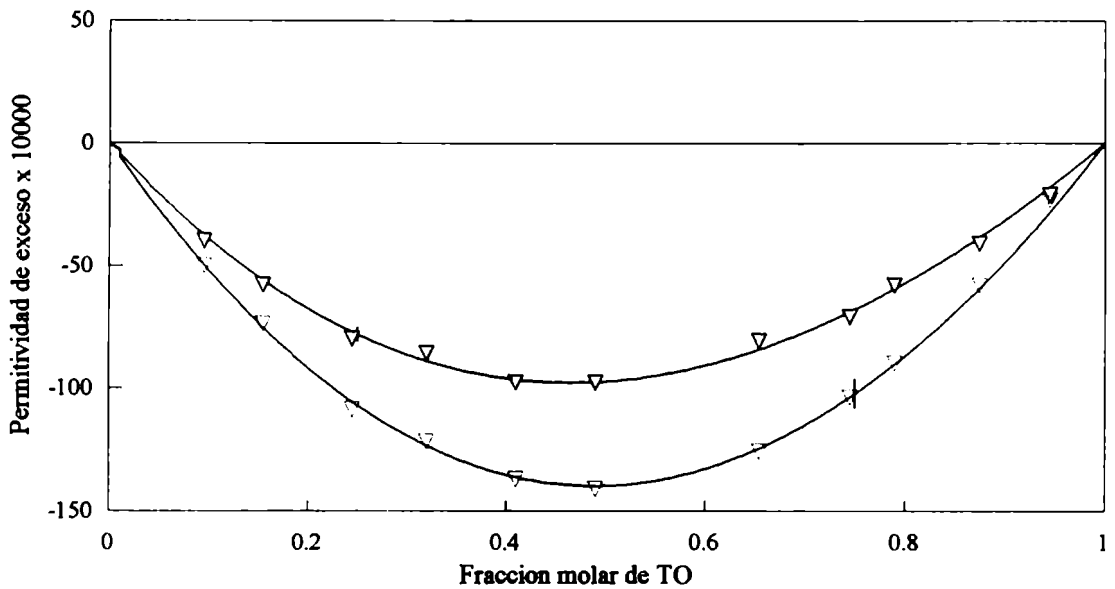
— a) Permitividad de exceso a frec. bajas. — b) Permitividad de exceso a frec. opticas.
 ▽ Puntos experimentales a frec. bajas. ▽ Puntos experimentales a frec. altas.

**GRAFICO 5.3.4 (c): SISTEMA TCET
VOLUMEN MOLAR DE EXCESO EXPERIMENTAL**



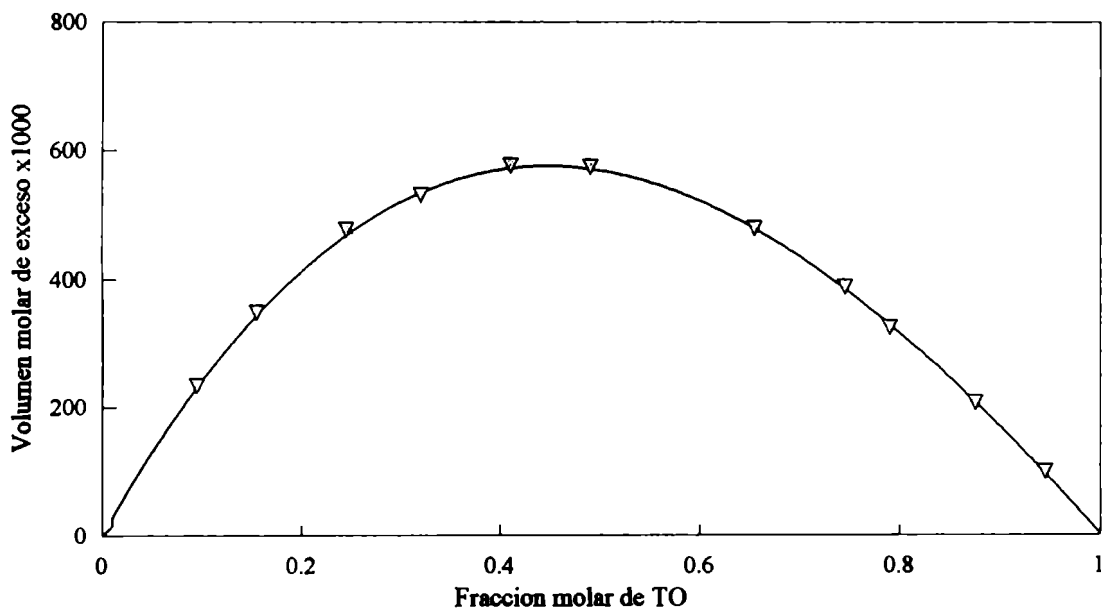
— Volumen molar de exceso. ▽ Puntos experimentales.

**GRAFICO 5.3.5 (a y b): SISTEMA TOCX
EXCESOS DIELECTRICOS EXPERIMENTALES**



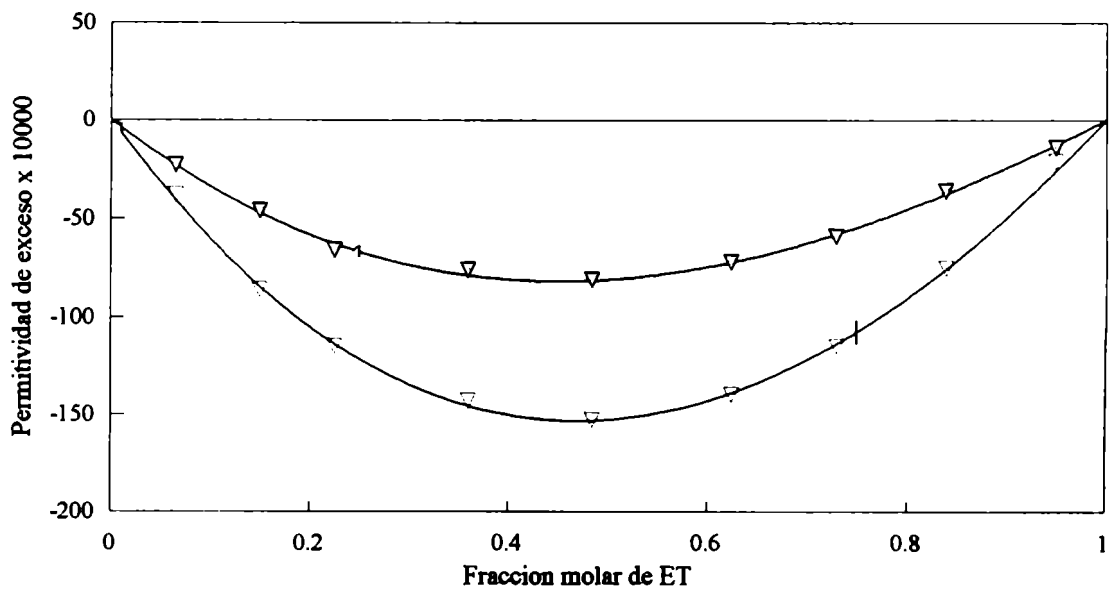
— a) Permitividad de exceso a frec. bajas. — b) Permitividad de exceso a frec. opticas.
 ○ Puntos experimentales a frec. bajas. ▽ Puntos experimentales a frec. altas.

**GRAFICO 5.3.5 (c): SISTEMA TOCX
VOLUMEN MOLAR DE EXCESO EXPERIMENTAL**



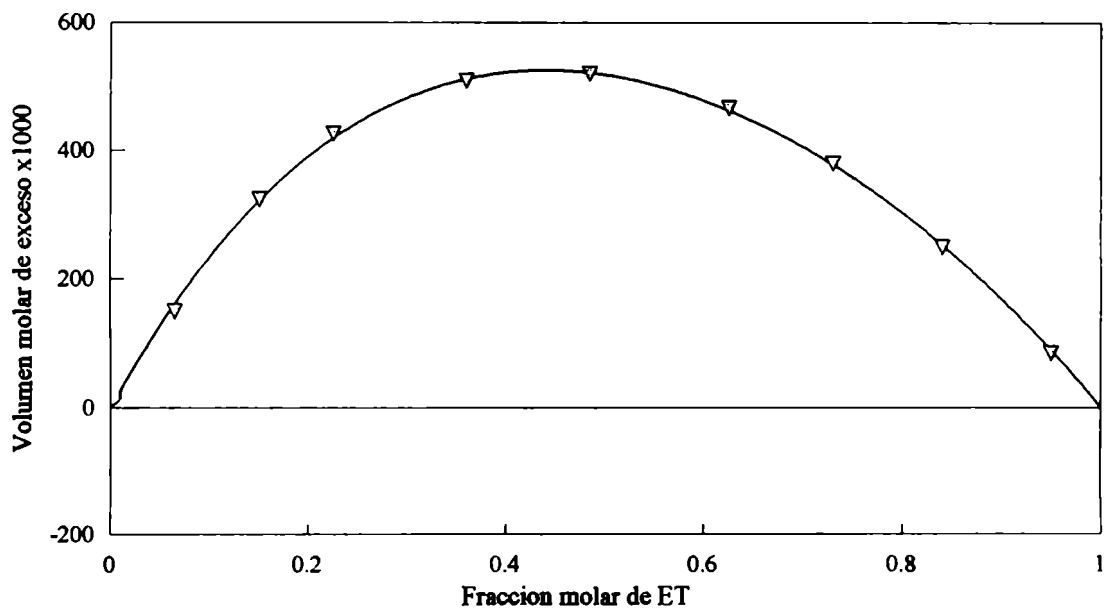
— Volumen molar de exceso. ▽ Puntos experimentales.

**GRAFICO 5.3.6 (a y b): SISTEMA ETCX
EXCESOS DIELECTRICOS EXPERIMENTALES**



— a) Permitividad de exceso a frec. bajas. — b) Permitividad de exceso a frec. opticas.
 ○ Puntos experimentales a frec. bajas. ▽ Puntos experimentales a frec. altas.

**GRAFICO 5.3.6 (c): SISTEMA ETCX
VOLUMEN MOLAR DE EXCESO EXPERIMENTAL**



— Volumen molar de exceso. ▽ Puntos experimentales.

GRAFICO 5.3.7 (a): SISTEMA TCTOCX
PERMITIVIDAD EXPERIMENTAL ESTATICA DE EXCESO

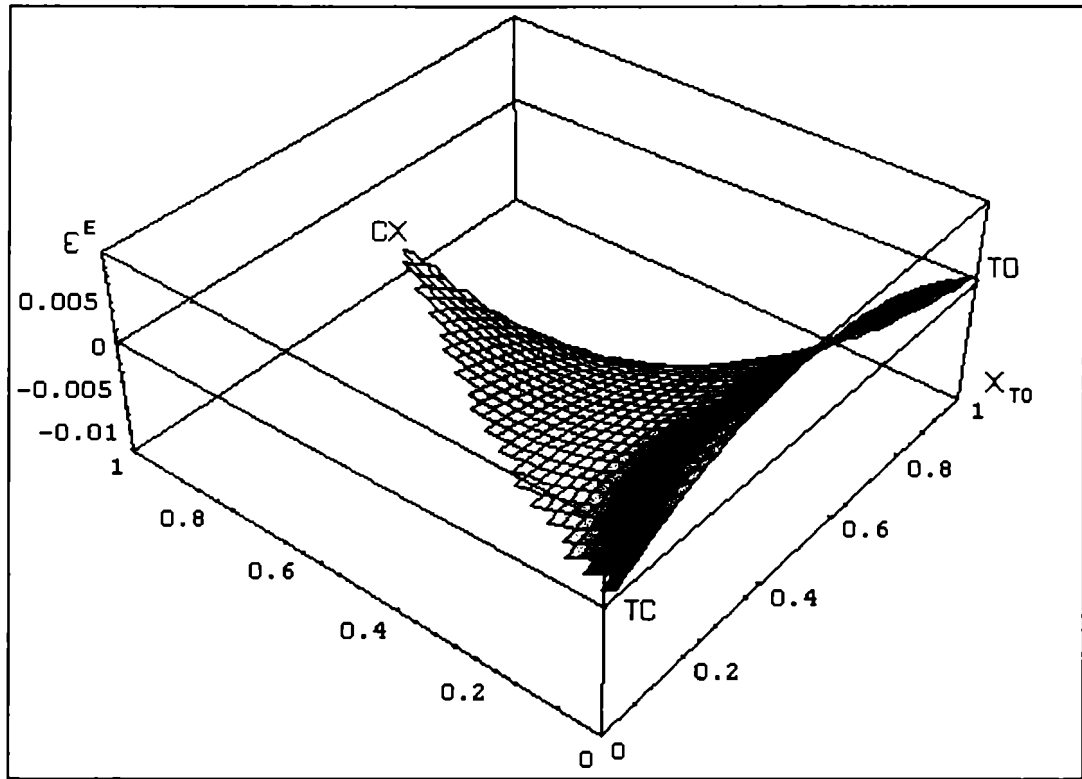


GRAFICO 5.3.7 (b): SISTEMA TCTOCX
PERMITIVIDAD EXPERIMENTAL DE EXCESO A FRECUENCIAS OPTICAS

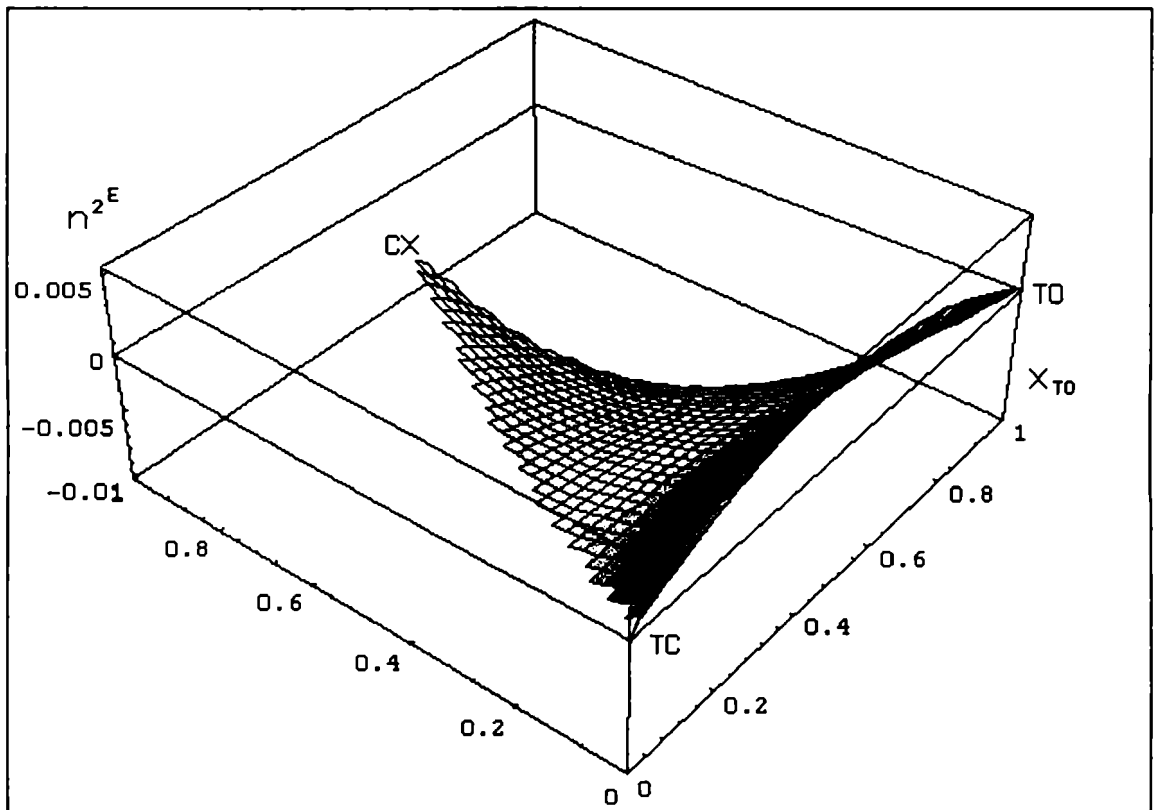


GRAFICO 5.3.7 (c): SISTEMA TCTOCX
VOLUMEN MOLAR DE EXCESO

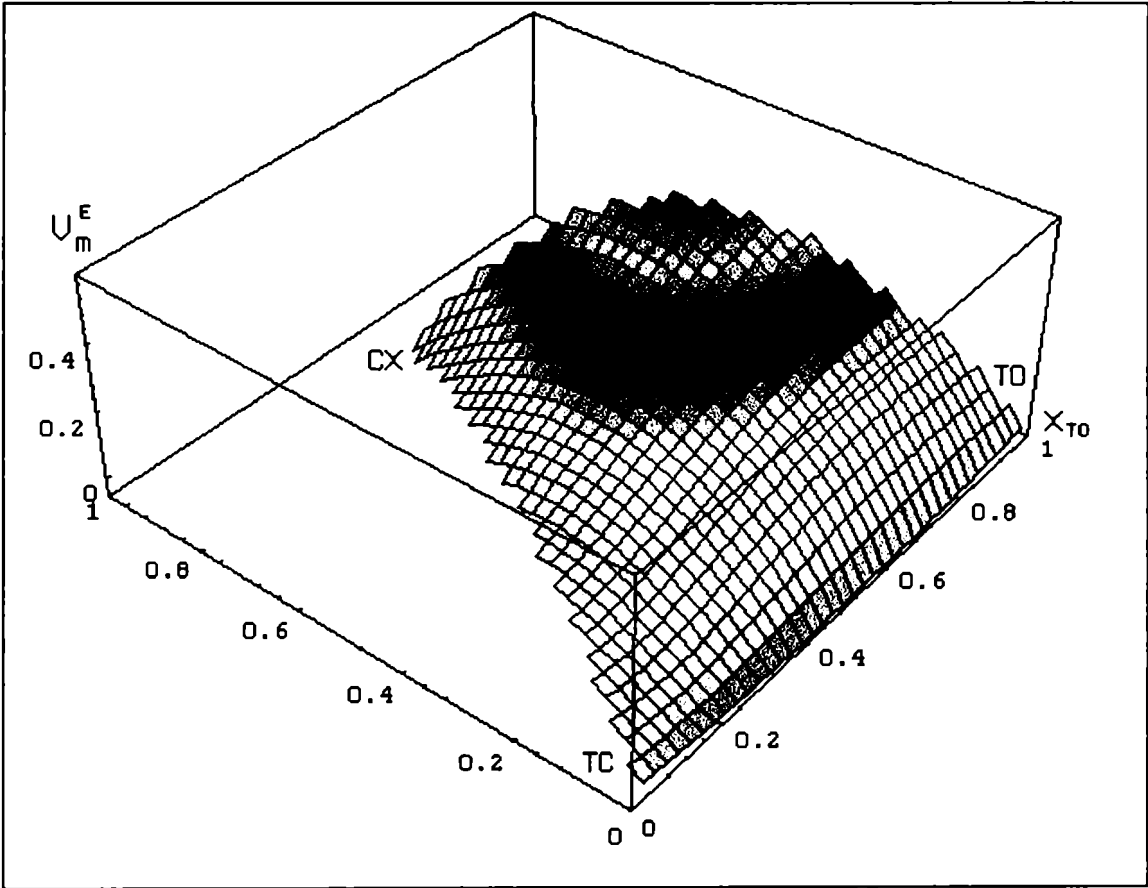


GRAFICO 5.3.8 (a): SISTEMA TCETCX
PERMITIVIDAD EXPERIMENTAL ESTATICA DE EXCESO

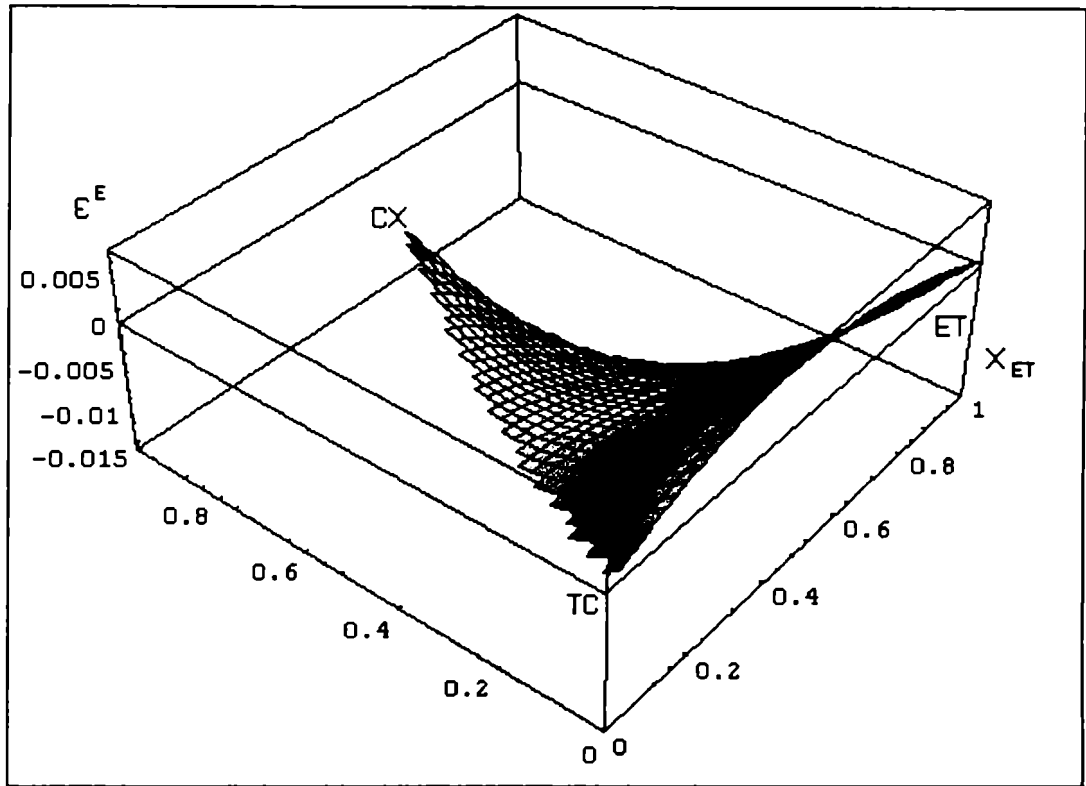


GRAFICO 5.3.8 (b): SISTEMA TCETCX
PERMITIVIDAD EXPERIMENTAL DE EXCESO A FRECUENCIAS OPTICAS

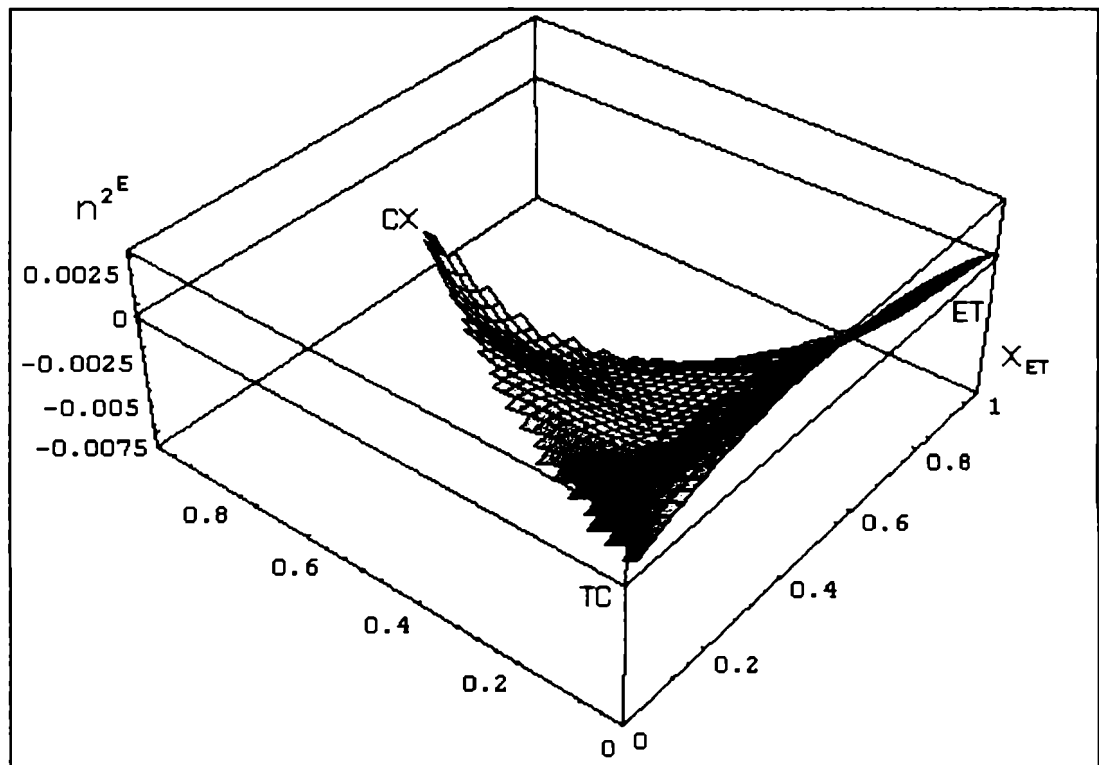


GRAFICO 5.3.8 (c): SISTEMA TCETCX
VOLUMEN MOLAR DE EXCESO

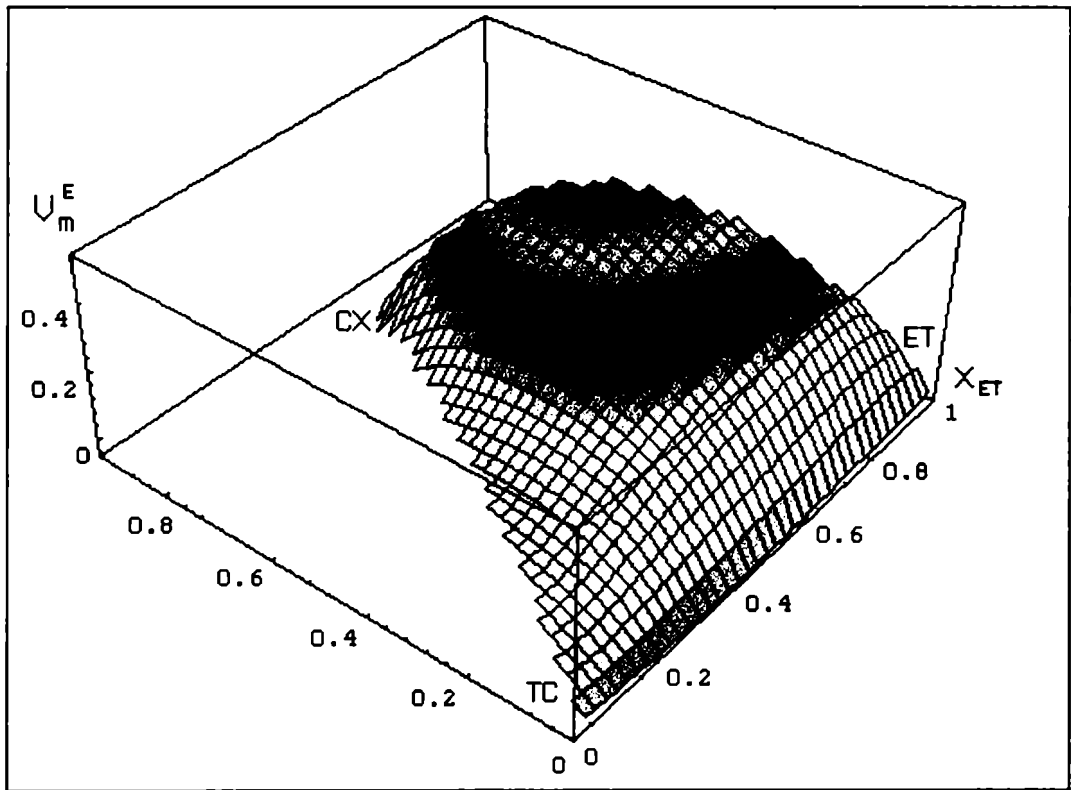


GRAFICO 5.3.9 (a): SISTEMA TCTOET
PERMITIVIDAD EXPERIMENTAL ESTATICA DE EXCESO

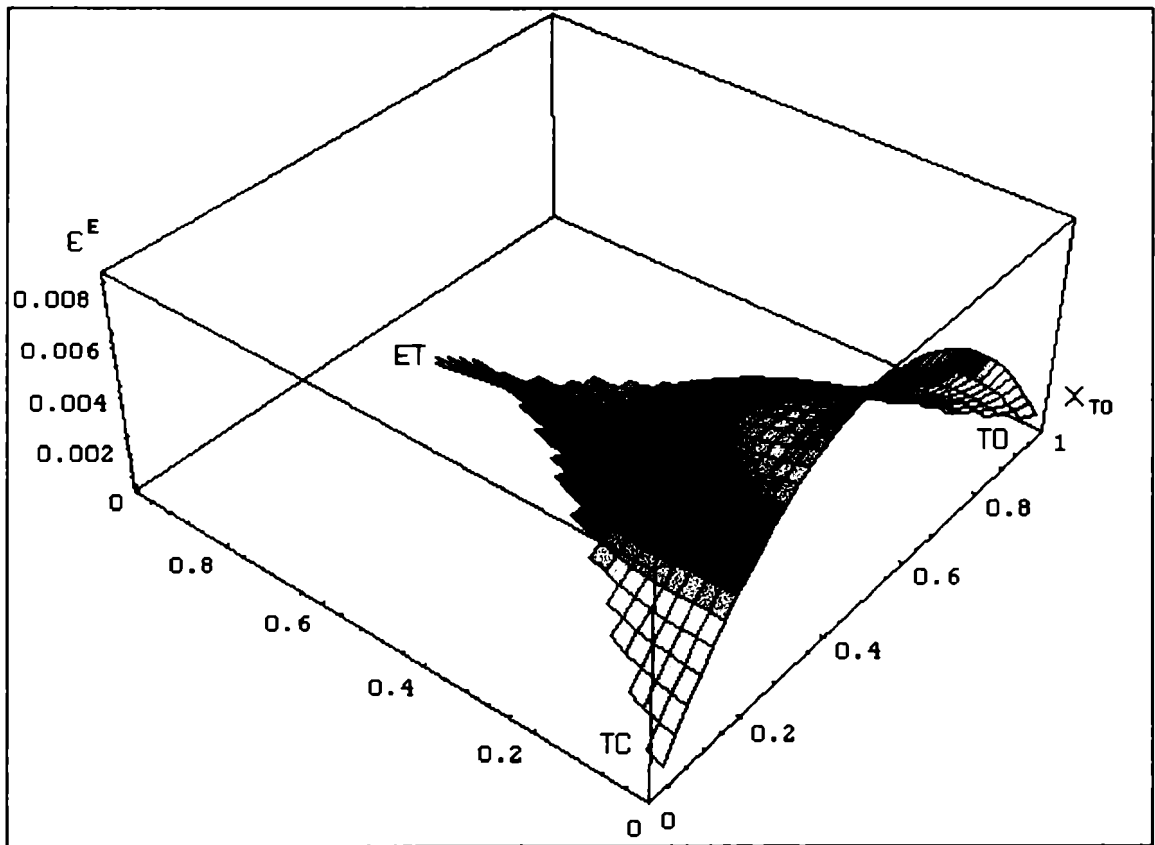


GRAFICO 5.3.9 (b): SISTEMA TCTOET
PERMITIVIDAD EXPERIMENTAL DE EXCESO A FRECUENCIAS OPTICAS

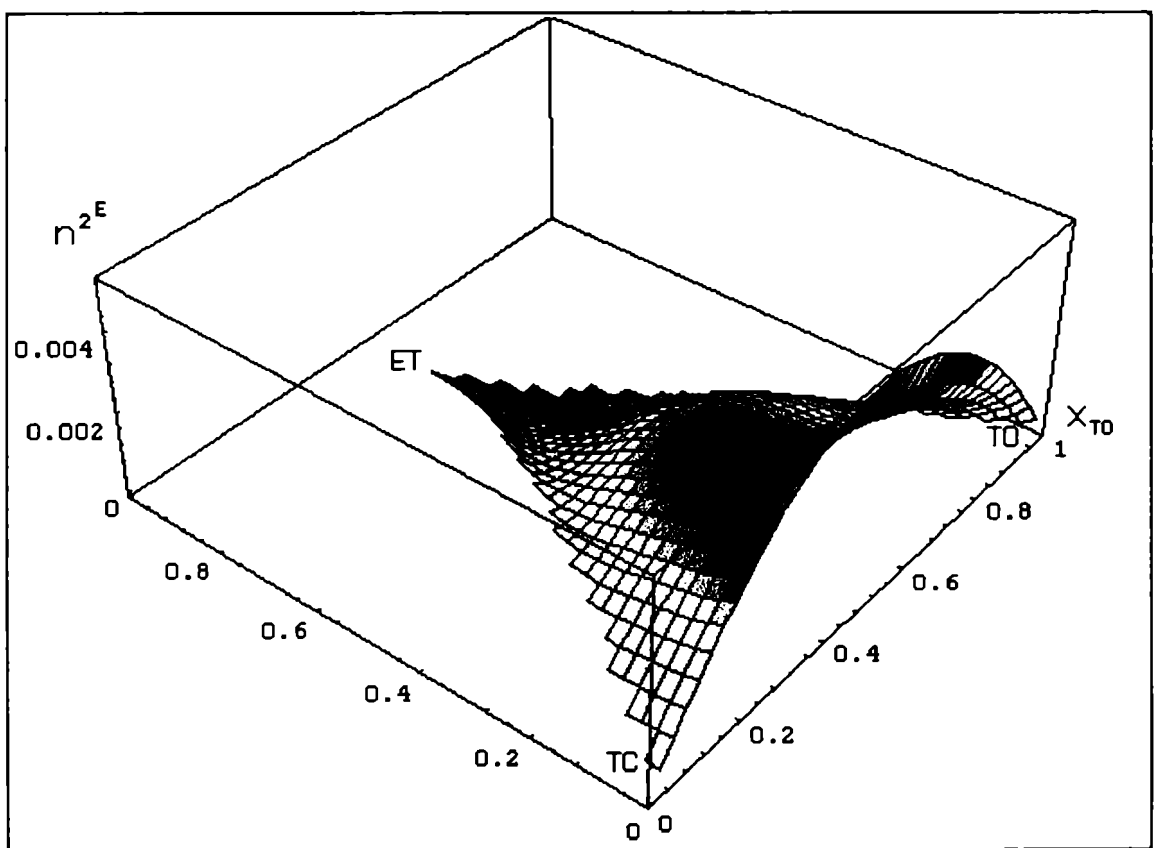
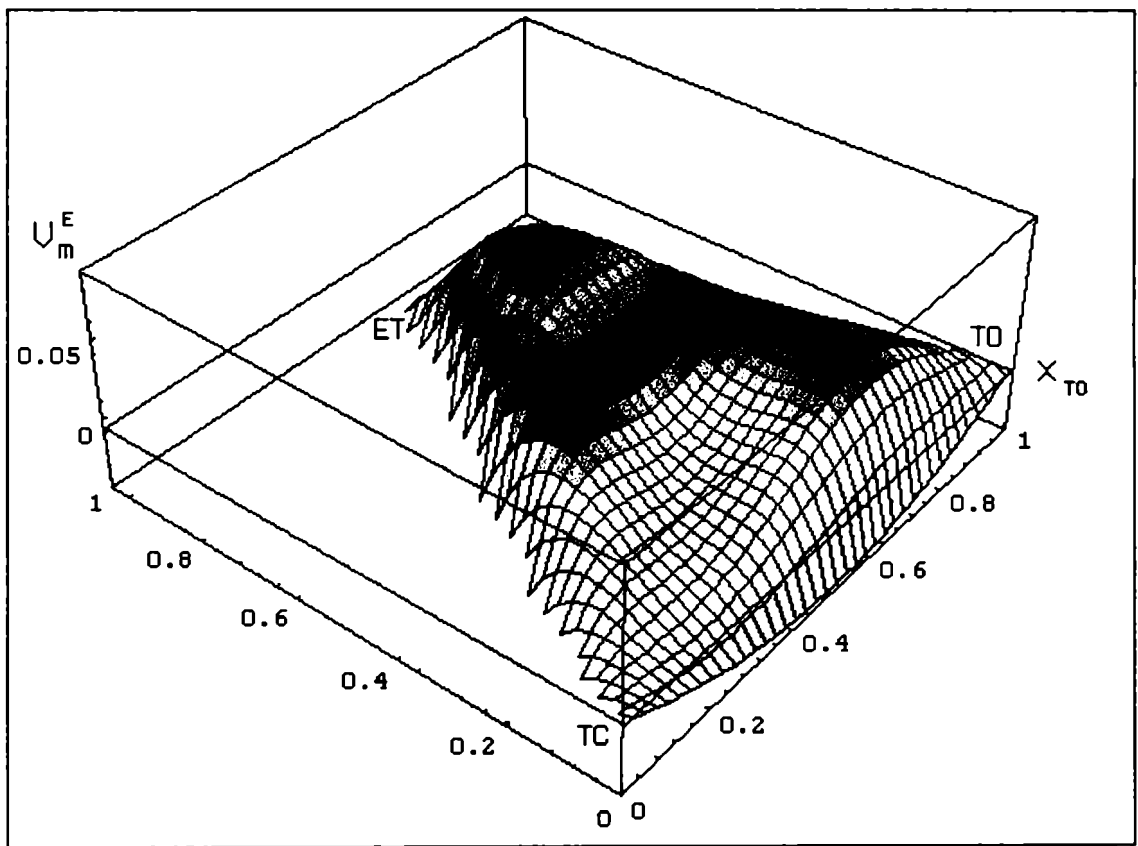


GRAFICO 5.3.9 (c): SISTEMA TCTOET
VOLUMEN MOLAR DE EXCESO



5.4. ANÁLISIS GENERAL DE LOS RESULTADOS

Un cuidadoso examen de los valores calculados para las soluciones binarias muestra que los excesos dieléctricos son negativos en todo el rango de concentraciones para los sistemas TC + CX, TO + CX y ET + CX (Tablas 5.3.1, 5.3.5 y 5.3.6, y Gráficos 5.3.1, 5.3.5 y 5.3.6, a y b), aproximadamente cero para ET + TO (Tablas 5.3.2 y Gráficos 5.3.2 a y b), y notablemente positivo para los sistemas TC + TO y TC + ET (Tablas 5.3.3 y 5.3.4, y Gráficos 5.3.3 y 5.3.4 a y b). Por otra parte, el volumen molar de exceso es grande y positivo para los sistemas TC + CX, TO + CX y ET + CX (Tablas 5.3.1, 5.3.5 y 5.3.6, y Gráficos 5.3.1, 5.3.5 y 5.3.6 c) y levemente negativo para las soluciones de TO + ET, TC + TO y TC + ET (Tablas 5.3.2, 5.3.3 y 5.3.4, y Gráficos 5.3.2, 5.3.3 y 5.3.4 c).

Se puede ver también que para todos los sistemas los mayores apartamientos de la idealidad se manifiestan alrededor de las concentraciones equimolares. Además los excesos del cuadrado del índice de refracción son más chicos que los excesos de permitividad estática en todo el rango de concentraciones.

La observación de los valores de excesos dieléctricos para las soluciones ternarias muestran que son predominantemente negativos en los sistemas que contienen ciclohexano (Tablas 5.3.7 y 5.3.8, y Gráficos 5.3.7 y 5.3.8 a y b) y se vuelven levemente positivos cuando las fracciones molares de éste son bajas (menores que 5%). Para el sistema TC + TO + ET los excesos de permitividad tanto a frecuencias bajas como a frecuencias ópticas, se mantienen positivos dentro del error experimental, en todo el rango de concentraciones (Tablas 5.3.9 y Gráficos 5.3.9 a y b).

Los volúmenes molares de exceso obtenidos para las soluciones de TC + TO + CX y TC + ET + CX (Tablas 5.3.7 y 5.3.8, ídem Gráficos c), se mantienen grandes y positivos aún a concentraciones de muy baja fracción molar de ciclohexano (del orden del 5%) en donde el volumen de exceso disminuye a un valor que resulta ser el 5% del valor máximo encontrado. Del polinomio de ajuste se puede determinar que sólo a fracciones molares de ciclohexano menores que 0.0200 para la mezcla que contiene TO y 0.0150 para la que tiene ET, el volumen molar de exceso se vuelve negativo y eso corresponde a valores cercanos a las soluciones binarias de TC + TO o TC + ET. Para la solución TC + TO + ET el volumen molar de exceso es sorpresivamente positivo en casi todo el rango de

concentraciones a pesar de que las tres soluciones binarias presentan un volumen molar levemente negativo (Tabla 5.3.9, ídem Gráfico c).

Nuevamente, a concentraciones muy bajas de cualquiera de los componentes, es decir cuando se tiene casi una solución binaria aparecen valores negativos de ese exceso.

5.5. EXPLICACIÓN DEL ORIGEN DE LOS EXCESOS DIELECTRICOS

Para analizar los excesos dieléctricos tomo como punto de partida el tratamiento que permite discriminar el origen de las diferentes contribuciones a las permitividades de exceso descrito en el Capítulo 3, pero considero apropiado modificar tanto la forma como el tamaño de la cavidad para calcular los factores del campo de reacción [3.54] y con éste la polarizabilidad efectiva [3.55]. Las modificaciones dan lugar a cuatro planteos diferentes cuyos resultados comparé entre sí.

Calculé las polarizabilidades efectivas para cada especie, con las siguientes hipótesis (según la nomenclatura propuesta en el glosario):

H1.- Usando una cavidad esférica cuyo tamaño se obtiene de la densidad a partir de la ecuación [1.35].

H2.- Considerando una cavidad elipsoidal y manteniendo el volumen como quedó descrito en la ecuación [2.18].

H3.- Eligiendo una cavidad esférica cuyo volumen es el correspondiente al volumen molar parcial del componente en la solución con la expresión [3.43].

H4.- Con una cavidad elipsoidal y el volumen determinado por el volumen molar parcial definido de la misma forma que la descrita en H3.

5. 6 GENERALIDADES DE LOS SISTEMAS MULTICOMPONENTES

En los sistemas binarios TC + CX. TO + CX. ET + CX y TO + ET las interacciones moleculares sólo se deben a fuerzas de dispersión, dipolares e inductivas. Mientras que para los sistemas TC + TO y TC + ET las diferentes propiedades se explican a través de la formación de complejos del tipo donador-aceptor (9).

No encontré antecedentes ni termodinámicos ni dieléctricos, de los sistemas ternarios medidos, excepto un trabajo de V. Krishna et al. (10) quienes presentan datos experimentales de índice de refracción de TC + TO + CX y los comparan con los calculados basándose en diferentes modelos.

En soluciones binarias, las moléculas elegidas para constituir los sistemas ternarios mostraron las siguientes características:

- 1) el CX no forma complejos ni con el TC (9.a). ni con el TO (9.h y j). ni con el ET (9.j).
- 2) la mezcla de TO + ET da una solución cuasi-ideal (9i).
- 3) el TC forma únicamente complejos 1:1 con el TO y el ET (9.f y g).

Este comportamiento me sirvió como argumento para suponer muy baja la probabilidad de que se formaran nuevos complejos. En consecuencia esas soluciones ternarias podrían estudiarse completamente con el conocimiento detallado de las soluciones binarias que las forman.

Con el objeto de investigar tanto la influencia de anisotropías moleculares como de la inclusión del volumen molar parcial en los excesos en permitividad, obtuve las polarizabilidades efectivas de todas las especies usando la teoría de Onsager, sin / con anisotropía (6 y 7) y además sin / con variación del volumen molar, ecuaciones [3.13] y [3.55].

Para poder comparar los valores calculados usando la ecuación [3.30] con los datos experimentales, es necesario conocer los valores de N_{JK} , $\alpha_{JK_i}^c$, $\alpha_{JK_i}^a$, μ_{JK_i} y A_{JK_i} de todas las especies presentes.

Los valores N_{JK} fueron calculados usando constantes de equilibrio obtenidas a partir de datos calorimétricos de la literatura, para la formación de los complejos J:K. (9.d. 9.e). Por su parte, los factores de forma A_{JK} se calcularon con las ecuaciones [3.36].

5.7. CARACTERIZACIÓN DE LA FORMA DE LAS MOLÉCULAS

La molécula de tetracloruro de carbono tiene cuatro ejes C_2 , es altamente simétrica por lo tanto no tiene momento dipolar, y su forma puede ser aproximada por la de una esfera.

La molécula de ciclohexano puede existir en uno de los dos conformeros rígidos: silla y /o en una flexible bote. Los conformeros silla se pueden convertir uno en el otro pasando por la forma flexible bote a temperatura ambiente (Figura 5.1).

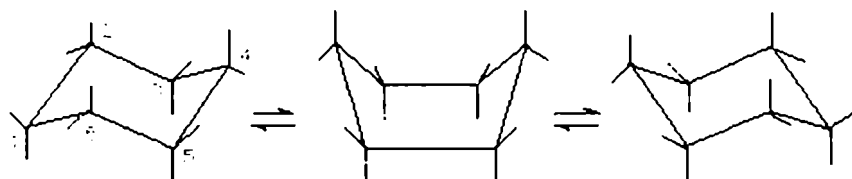


FIGURA 5.1

Las dos formas silla (a) y (c) intercambiables y la forma bote (b).

La barrera de potencial para pasar de la silla al bote se estima en 10-11 kcal/mol (11). La diferencia de energía de Gibbs entre la forma silla más estable y la otra es de alrededor de 4 kcal/mol, que es suficiente para asegurar que el 99.9 % de las moléculas a temperatura ambiente están en ella (11.c). El elipsoide se calculó para la conformación silla. Los elementos de simetría de la molécula de ciclohexano en esa conformación son S_1 , S_2 y S_6 este último coincide con un eje C_3 . Como tiene un centro de inversión se puede esperar que esta molécula no tenga momento dipolar. El elipsoide que la representa está centrado en el centro de inversión, con el semieje mayor conteniendo los carbonos 1 y 4.

Las moléculas de tolueno y etilbenceno sólo tienen un plano de simetría. Los grupos metilo fueron considerados como un todo, con su propio radio de Van der Waals. El centro del elipsoide para estas moléculas no coincide con el centro del anillo bencénico.

Para calcular los semiejes del elipsoide que contiene a los complejos TC:TO y TC:ET conservando la mayor cantidad de elementos de simetría, supuse que la molécula de TC se sitúa sobre el plano del anillo aromático, manteniendo el plano determinado por tres de los átomos de cloro paralelo al plano de la nube π . En esas condiciones la distancia entre el centro de la molécula de TC y el centro del anillo es de 6 Å, valor estimado a partir de los radios de Van der Waals tanto de las uniones π de los carbonos del anillo bencénico como de las uniones carbono-cloro del TC.

5.8. CÁLCULO DE LOS SEMIEJES DEL ELIPSOIDE

Los semiejes del elipsoide fueron calculados usando un procedimiento similar al descrito en la literatura (7.d) pero modificando el método de cálculo del elipsoide.

Debido a que las moléculas utilizadas tienen un cierto grado de simetría comprobé que se podían aproximar por un elipsoide centrado cuya ecuación es:

$$\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{a_2^2} + \frac{z^2}{a_3^2} = 1 \quad [5.6]$$

Para determinar las constantes a_1 , a_2 y a_3 que constituyen los semiejes del elipsoide, primero optimicé la geometría de las moléculas con el programa de cálculo semiempírico de orbitales moleculares (MO) AMPAC (7.e), cuya parametrización permite obtener valores confiables de las coordenadas cartesianas de los átomos que componen una molécula. Centrados en la posición de cada átomo, supuesto puntual, dibujé los radios de Van der Waals y las proyecciones del resultado en los tres planos cartesianos XY, XZ, YZ, como se indica en la Figura 5.2 para el tolueno.

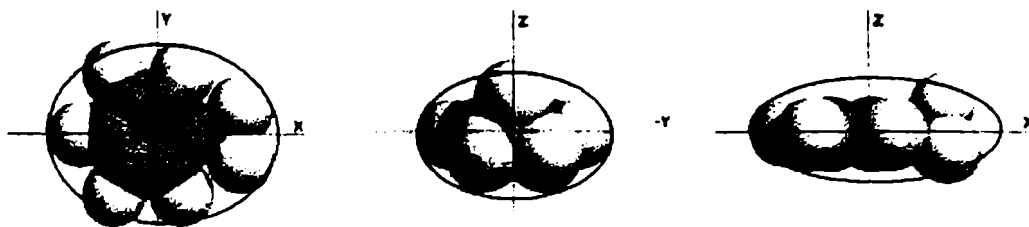


FIGURA 5.2

Proyecciones de los átomos que forman el tolueno en los tres planos del espacio.

Gráficamente se suavizaron las curvas, lográndose un elipsoide aproximado que es el mínimo elipsoide que contiene a la molécula, ya que para obtenerlo supuse una molécula estática. A medida que aumenta la temperatura, la molécula va pasando por distintos estados de vibración, y necesita cada vez un mayor espacio libre para moverse. Se acepta que ese espacio libre que la rodea mantiene la forma de la molécula y su superficie externa constituye la cavidad. De las tres proyecciones elegí cuarenta o cincuenta puntos (x_i, y_i, z_i) . Si todos esos puntos pertenecieran a un único elipsoide de semiejes a_1, a_2, a_3 , se debería verificar la igualdad [5.6] para cada uno de ellos y bastarían tres puntos para determinar las constantes a_1, a_2 , y a_3 . Como existe dispersión en los datos elegidos, se cumple:

$$\frac{x_i^2}{a_1^2} + \frac{y_i^2}{a_2^2} + \frac{z_i^2}{a_3^2} - 1 = \xi_i \quad [5.7]$$

donde ξ_i representa la diferencia entre cada punto graficado (x_i, y_i, z_i) y el elipsoide promedio que ellos determinan, pudiendo ser el signo de ξ_i positivo o negativo, según que el punto en cuestión esté fuera o dentro del mismo. Si se elevan al cuadrado ambos miembros en [5.7] y se los suma para todos los puntos p se obtiene la siguiente ecuación:

$$\sum_i^p \left(\frac{x_i^2}{a_1^2} + \frac{y_i^2}{a_2^2} + \frac{z_i^2}{a_3^2} - 1 \right)^2 = \sum_i^p \xi_i^2 \quad [5.8]$$

En el segundo miembro de [5.8] la suma de los cuadrados de ξ_i depende de los coeficientes a_1 , a_2 y a_3 y da idea de las fluctuaciones de los (x_i, y_i, z_i) . Aplicando el método de cuadrados mínimos a esa ecuación quedan determinados los semiejes del elipsoide con las siguientes relaciones:

$$a_1 = \sqrt{\frac{\Delta}{a_1'}} \quad [5.9a]$$

$$a_2 = \sqrt{\frac{\Delta}{a_2'}} \quad [5.9b]$$

$$a_3 = \sqrt{\frac{\Delta}{a_3'}} \quad [5.9c]$$

donde:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum_i^p x_i^4 & \sum_i^p y_i^2 x_i^2 & \sum_i^p z_i^2 x_i^2 \\ \sum_i^p x_i^2 y_i^2 & \sum_i^p y_i^4 & \sum_i^p z_i^2 y_i^2 \\ \sum_i^p x_i^2 z_i^2 & \sum_i^p y_i^2 z_i^2 & \sum_i^p z_i^4 \end{vmatrix} \quad [5.10]$$

$$a_1' = \begin{vmatrix} \sum_i^p x_i^2 & \sum_i^p y_i^2 x_i^2 & \sum_i^p z_i^2 x_i^2 \\ \sum_i^p y_i^2 & \sum_i^p y_i^4 & \sum_i^p z_i^2 y_i^2 \\ \sum_i^p z_i^2 & \sum_i^p y_i^2 z_i^2 & \sum_i^p z_i^4 \end{vmatrix} \quad [5.11]$$

$$a_2' = \begin{vmatrix} \sum_i^p x_i^4 & \sum_i^p x_i^2 & \sum_i^p z_i^2 x_i^2 \\ \sum_i^p x_i^2 y_i^2 & \sum_i^p y_i^2 & \sum_i^p z_i^2 y_i^2 \\ \sum_i^p x_i^2 z_i^2 & \sum_i^p z_i^2 & \sum_i^p z_i^4 \end{vmatrix} \quad [5.12]$$

$$a_3' = \begin{vmatrix} \sum_i^p x_i^4 & \sum_i^p y_i^2 x_i^2 & \sum_i^p x_i^2 \\ \sum_i^p x_i^2 y_i^2 & \sum_i^p y_i^4 & \sum_i^p y_i^2 \\ \sum_i^p x_i^2 z_i^2 & \sum_i^p y_i^2 z_i^2 & \sum_i^p z_i^2 \end{vmatrix} \quad [5.13]$$

Con estas ecuaciones calculé los semiejes de los elipsoides que contienen a las moléculas estudiadas, y con ellos obtuve los valores de los factores de forma también llamados coeficientes de anisotropía o de despolarización [2.2].

Los valores de los semiejes de los elipsoides mínimos para las distintas moléculas y sus complejos, los presento en la Tabla 5.8.1.

TABLA 5.8.1

Semiejes de los elipsoides mínimos calculados.

Especies	$a_1 \cdot 10^{-8}$ cm	$a_2 \cdot 10^{-8}$ cm	$a_3 \cdot 10^{-8}$ cm
TOLUENO	4.37 ± .05	3.73 ± .05	2.25 ± .05
ETILBENCENO	4.81 ± .05	4.51 ± .05	2.25 ± .05
CICLOHEXANO	3.51 ± .05	3.51 ± .05	2.55 ± .05
CCL:TOLUENO	4.64 ± .05	3.80 ± .05	7.36 ± .05
CCL:ETILBENCENO	4.81 ± .05	4.52 ± .05	7.81 ± .05

Consideré que el tetracloruro de carbono se puede aproximar aceptablemente por una esfera, por eso no está incluido en esta tabla.

En la Tabla 5.8.2 muestro los valores obtenidos de los factores de forma elipsoidales A_{JK_i} para los compuestos estudiados y sus complejos.

TABLA 5.8.2

Factores de forma elipsoidales.

Especies	A ₁	A ₂	A ₃
TETRACLORURO DE CARBONO	0.333 ±.003	0.333 ±.003	0.333±.003
TOLUENO	0.228±.003	0.277±.003	0.495±.003
ETILBENCENO	0.222±.003	0.241±.003	0.537±.003
CICLOHEXANO	0.289±.003	0.289±.003	0.422±.003
TC:TO	0.356±.003	0.445±.003	0.199±.003
TC:ET	0.381±.003	0.410±.003	0.219±.003

La contribución de la polarizabilidad electrónica a la permitividad ϵ la calculé a partir del índice de refracción, usando la ecuación de Lorenz-Lorentz [1.22].

Las polarizabilidades atómicas para los monómeros y los complejos fueron despreciadas porque ellas no afectan significativamente los cálculos. La polarizabilidad atómica para líquidos orgánicos (7 b) se puede estimar aproximadamente por $\epsilon_{\infty} = 1.05 n_D^2$, y si se reemplaza ese valor en la relación [3.9] los resultados que se encuentran para las polarizabilidades y los momentos dipolares difieren de los calculados sólo con n_D^2 en menos de .1% para el momento dipolar y la polarizabilidad.

Los valores numéricos tanto de la polarizabilidad electrónica como del momento dipolar efectivos dependen del modelo que se elija para calcularlos y, si se consideran las ecuaciones [1.36] y [1.54] dependerán del radio de la cavidad considerada.

En la Tabla 5.8.3 indico los valores obtenidos con el modelo de Onsager para los compuestos puros para el caso isótropo y el anisótropo. Corresponde recordar aquí que en el cálculo para los componentes puros no hay volumen molar parcial.

TABLA 5.8.3

Polarizabilidades electrónicas y momentos dipolares de los componentes puros calculados con el modelo de Onsager.

Comp.	APROXIMACIÓN								
	ESFÉRICA		ANISÓTROPA						
	$\alpha * 10^{24}$ [cm ³]	μ [D]	$\alpha_x * 10^{24}$ [cm ³]	$\alpha_y * 10^{24}$ [cm ³]	$\alpha_z * 10^{24}$ [cm ³]	μ_x [D]	μ_y [D]	μ_z [D]	$ \mu $ [D]
TC	10.49	0	10.49	10.49	10.49	0	0	0	0
TO	12.33	0.351	13.58	12.97	10.81	0.375	0	0	0.375
ET	14.19	0.400	15.71	15.43	12.05	0.120	0	0.348	0.368
CX	10.99	0	11.38	11.38	10.29	0	0	0	0

El error de α es de $\pm 0.02 * 10^{-24} \text{ cm}^3$ y el error de μ es de $\pm .001 \text{ D}$.

Como era necesario establecer un criterio para determinar el volumen de los complejos formados, supuse que el volumen de la cavidad del complejo es la suma de los volúmenes de las cavidades de las especies M y N en la solución, por lo tanto α_{JK} y μ_{JK} los calculé evaluando las curvas de ajuste de los excesos en una concentración equimolar para los diferentes enfoques.

Como el volumen de exceso de las soluciones binarias estudiadas que forman complejo no es significativo, encontré que la consideración del volumen parcial sólo modificaba los cálculos de la polarizabilidad y el momento dipolar en cifras que quedaban dentro del error. Los resultados figuran en la Tabla 5.8.4

TABLA 5.8.4

Polarizabilidades electrónicas y momentos dipolares de los complejos considerando que el volumen de la cavidad es igual al de los componentes puros.

Comp.	APROXIMACIÓN								
	ESFÉRICA		ANISÓTROPA						
	$\alpha * 10^{24}$ [cm ³]	μ [D]	$\alpha_x * 10^{24}$ [cm ³]	$\alpha_y * 10^{24}$ [cm ³]	$\alpha_z * 10^{24}$ [cm ³]	μ_x [D]	μ_y [D]	μ_z [D]	$ \mu $ [D]
TC:TO	23.27	0.489	22.82	21.22	26.32	0.375	0	0.332	0.501
TC+ET	24.92	0.533	23.94	23.38	27.89	0.120	0	0.567	0.580

El error de α es $\pm .02 * 10^{-24} \text{ cm}^3$ y el error de μ es $\pm .001 \text{ D}$.

Para aplicar los conceptos teóricos. supondré en adelante que las moléculas se comportan como rígidas, es decir que las uniones entre los átomos que las componen no sufren ni estiramientos ni rotaciones internas con los cambios de temperatura por lo tanto la polarizabilidad de distorsión. el momento dipolar y la forma se mantienen constantes frente a dichos cambios. Esta suposición está basada en que la energía que se pone en juego cuando se produce un cambio de temperatura dentro del rango de los valores usuales en el laboratorio, es menor al que las moléculas requieren para cruzar la barrera de potencial entre un estado y otro una rotación del grupo metilo en el tolueno es del orden de 14 cal /mol) (11.a y b).

9. DISCUSION DE CADA SISTEMA

SISTEMAS BINARIOS

1) TETRACLORURO DE CARBONO + CICLOHEXANO

Los líquidos que constituyen este sistema tienen moléculas cuasiesféricas y no-polares. Las dimensiones moleculares son diferentes, lo mismo que el volumen que ocupan en el estado líquido. Si bien la molécula del ciclohexano es sólo un 12% mayor en volumen que la del tetracloruro de carbono, la densidad de éste es un 100% mayor. Estas observaciones llevan a predecir interacciones no - específicas (Capítulo 3), entre dichas moléculas, originadas en esas marcadas diferencias.

El volumen molar de exceso de la mezcla binaria muestra valores grandes y positivos, dando una curva V_m^E vs. x casi simétrica, alcanzando un valor máximo de $.187 \text{ cm}^3 / \text{g}$ en una fracción molar de TC, $x_{TC} = .4620$. Los valores experimentales obtenidos muestran buena coincidencia con los datos de literatura (12). El valor positivo de V_m^E en todo el rango de concentraciones indica que las fuerzas de dispersión son importantes en esta solución porque no hay otro tipo de interacciones (9.a, 9.k).

Los excesos dieléctricos a frecuencias bajas y a frecuencias ópticas se deben solamente a ϵ_{vol}^E y a ϵ_{nc}^E ya que no hay ni autoasociaciones, ni se forman complejos, es decir que las interacciones moleculares de este sistema se originan sólo en fuerzas dispersivas o inductivas.

A ambas frecuencias, los apartamientos de la idealidad tienen valores similares a todas las concentraciones. (Gráficos 5.3.1 a y b).

Los cálculos teóricos de las permitividades tanto a frecuencias ópticas como a frecuencias bajas, cuando se describen las polarizabilidades efectivas de las especies presentes con el modelo de Onsager sin anisotropía (H1), muestran que existe buen acuerdo con los valores experimentales. (Tablas 5.9.1: TCCXi1 y TCCXp1). La inclusión de las anisotropías (H2) no modifica sustancialmente la descripción (Tablas 5.9.2: TCCXi2 y TCCXp2).

La inclusión del volumen parcial molar para describir el tamaño de la cavidad (H3 y H4) tampoco es significativa, tanto para el cuadrado del índice de refracción como para la permitividad estática, porque los cambios en la variación de la polarizabilidad efectiva de cada componente son del mismo orden y de distinto signo, en consecuencia su suma se mantiene inalterada (Tablas 5.9.3: TCCXi3 , TCCXp3 y 5.9.4: TCCXi4 y TCCXp4)

El análisis de las contribuciones parciales (basado en H4) permite observar (Gráficos 5.9.1: TCCXi4 y 5.9.2: TCCXp4) que los excesos por empaquetamiento a ambas frecuencia son del mismo orden, pero no sucede lo mismo con los excesos debidos a las interacciones no específicas que a frecuencias bajas triplican el valor que presentan a altas frecuencias, como se puede observar en la Tablas 5.9.5: TCCXi4 y TCCXp4. Esto demuestra que las polarizabilidades atómicas, que se manifiestan al medir la permitividad estática, son importantes y que el número de moléculas polarizables por unidad de volumen es menor que el que debería haber si se comportara como una mezcla ideal. La polarizabilidad efectiva del tetracloruro de carbono puro es menor que la observada en la mezcla, el efecto opuesto se manifiesta en el ciclohexano pero la variación del campo local tiene una influencia mayor en la polarizabilidad efectiva del tetracloruro de carbono por lo tanto resulta que la contribución total del cambio de polarizabilidad es negativo.

Los excesos dieléctricos en este sistema pueden explicarse satisfactoriamente usando la hipótesis más simple (H1). Con las descripciones que se efectúan, utilizando hipótesis cada vez más completas H2 (9.1), H3 y H4 se logran también muy buenos resultados y tienen la ventaja de permitir un conocimiento más detallado de las interacciones.

TABLAS 5.9.1-4

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.1

TCCXi1							TCCXp1					
X_1	$\epsilon_{\Delta v}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{ne}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{aso}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{cal}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{exp}^E * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{ne}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{aso}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{cal}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{exp}^E * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1017	-8	-3	0	-11	-9	2	-8	-8	0	-16	-15	1
0.1908	-13	-5	0	-18	-16	2	-13	-13	0	-26	-25	1
0.2770	-16	-7	0	-23	-20	3	-17	-17	0	-34	-30	4
0.3700	-18	-8	0	-26	-24	2	-19	-20	0	-39	-38	1
0.4415	-19	-8	0	-27	-25	2	-20	-21	0	-41	-40	1
0.5159	-19	-8	0	-27	-26	1	-20	-22	0	-42	-43	-1
0.5529	-19	-8	0	-27	-26	1	-20	-22	0	-42	-44	-2
0.6050	-19	-7	0	-26	-25	1	-20	-21	0	-41	-43	-2
0.6836	-17	-7	0	-24	-23	1	-18	-20	0	-38	-37	1
0.7515	-15	-7	0	-22	-20	2	-16	-18	0	-34	-34	0
0.8190	-13	-5	0	-18	-16	2	-14	-14	0	-28	-30	-2
0.8992	-8	-4	0	-12	-9	3	-9	-9	0	-18	-20	-2
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.2

TCCXi2							TCCXp2					
X_1	$\epsilon_{\Delta v}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{ne}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{aso}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{cal}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{exp}^E * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{ne}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{aso}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{cal}^E * 10^{-4}$	$\epsilon_{exp}^E * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1017	-8	-3	0	-11	-9	2	-8	-8	0	-16	-15	1
0.1908	-13	-5	0	-18	-16	2	-13	-13	0	-26	-25	1
0.2770	-16	-7	0	-23	-20	3	-17	-17	0	-34	-30	4
0.3700	-18	-8	0	-26	-24	2	-19	-20	0	-39	-38	1
0.4415	-19	-8	0	-27	-25	2	-20	-21	0	-41	-40	1
0.5159	-19	-8	0	-27	-26	1	-20	-22	0	-42	-43	-1
0.5529	-19	-8	0	-27	-26	1	-20	-22	0	-42	-44	-2
0.6050	-19	-7	0	-26	-25	1	-20	-21	0	-41	-43	-2
0.6836	-17	-7	0	-24	-23	1	-18	-20	0	-38	-37	1
0.7515	-15	-7	0	-22	-20	2	-16	-18	0	-34	-34	0
0.8190	-13	-5	0	-18	-16	2	-14	-14	0	-28	-30	-2
0.8992	-8	-4	0	-12	-9	3	-9	-9	0	-18	-20	-2
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.3

TCCXi3							TCCXp3					
x_1	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1017	-8	-5	0	-13	-9	4	-8	-9	0	-17	-15	2
0.1908	-13	-7	0	-20	-16	4	-13	-16	0	-29	-25	4
0.2770	-16	-9	0	-25	-20	5	-17	-19	0	-36	-30	6
0.3700	-18	-10	0	-28	-24	4	-19	-23	0	-42	-38	4
0.4415	-19	-11	0	-30	-25	5	-20	-24	0	-44	-40	4
0.5159	-19	-11	0	-30	-26	4	-20	-25	0	-45	-43	2
0.5529	-19	-11	0	-30	-26	4	-20	-25	0	-45	-44	1
0.6050	-19	-10	0	-29	-25	4	-20	-24	0	-44	-43	1
0.6836	-17	-10	0	-27	-23	4	-18	-23	0	-41	-37	4
0.7515	-15	-9	0	-24	-20	4	-16	-20	0	-36	-34	2
0.8190	-13	-7	0	-20	-16	4	-14	-16	0	-30	-30	0
0.8992	-8	-5	0	-13	-9	4	-9	-10	0	-19	-20	-1
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.4

TCCXi4							TCCXp4					
x_1	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1017	-8	-5	0	-13	-9	4	-8	-9	0	-17	-15	2
0.1908	-13	-7	0	-20	-16	4	-13	-16	0	-29	-25	4
0.2770	-16	-9	0	-25	-20	5	-17	-19	0	-36	-30	6
0.3700	-18	-10	0	-28	-24	4	-19	-23	0	-42	-38	4
0.4415	-19	-11	0	-30	-25	5	-20	-24	0	-44	-40	4
0.5159	-19	-11	0	-30	-26	4	-20	-25	0	-45	-43	2
0.5529	-19	-11	0	-30	-26	4	-20	-25	0	-45	-44	1
0.6050	-19	-10	0	-29	-25	4	-20	-24	0	-44	-43	1
0.6836	-17	-10	0	-27	-23	4	-18	-23	0	-41	-37	4
0.7515	-15	-9	0	-24	-20	4	-16	-20	0	-36	-34	2
0.8190	-13	-7	0	-20	-16	4	-14	-16	0	-30	-30	0
0.8992	-8	-5	0	-13	-9	4	-9	-10	0	-19	-20	-1
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

En los Gráficos 5.9.1 y 5.9.2 se pueden apreciar los valores correspondientes a los excesos parciales y comparar los valores experimentales con los calculados con H4.

GRAFICO 5.9.1: TCCXi4
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS

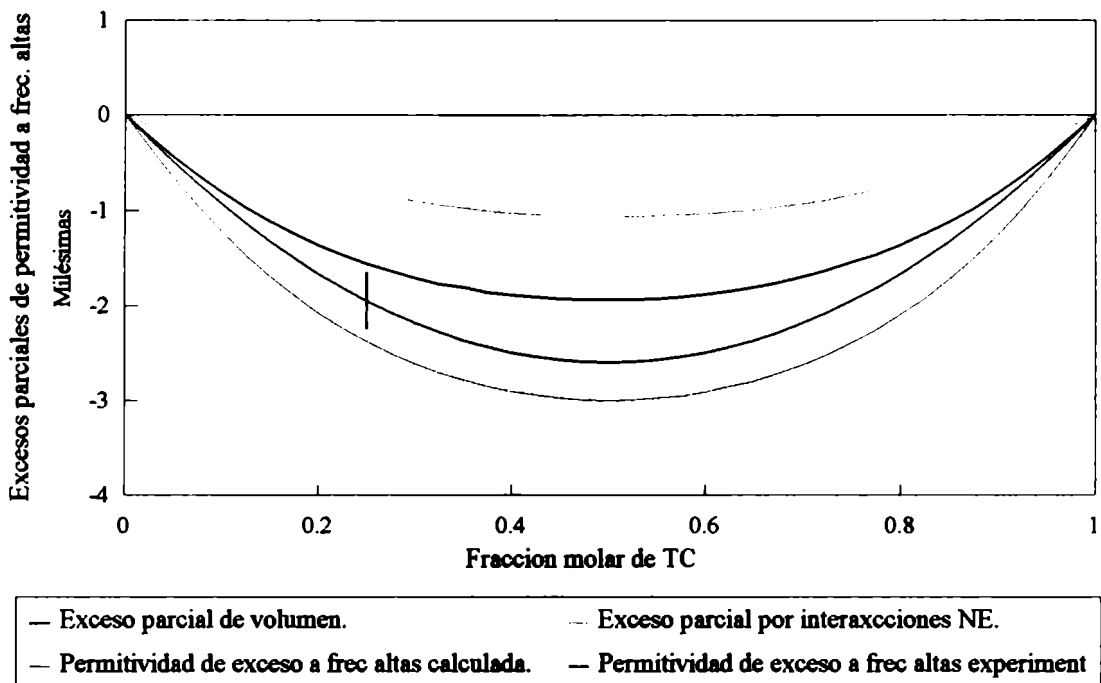
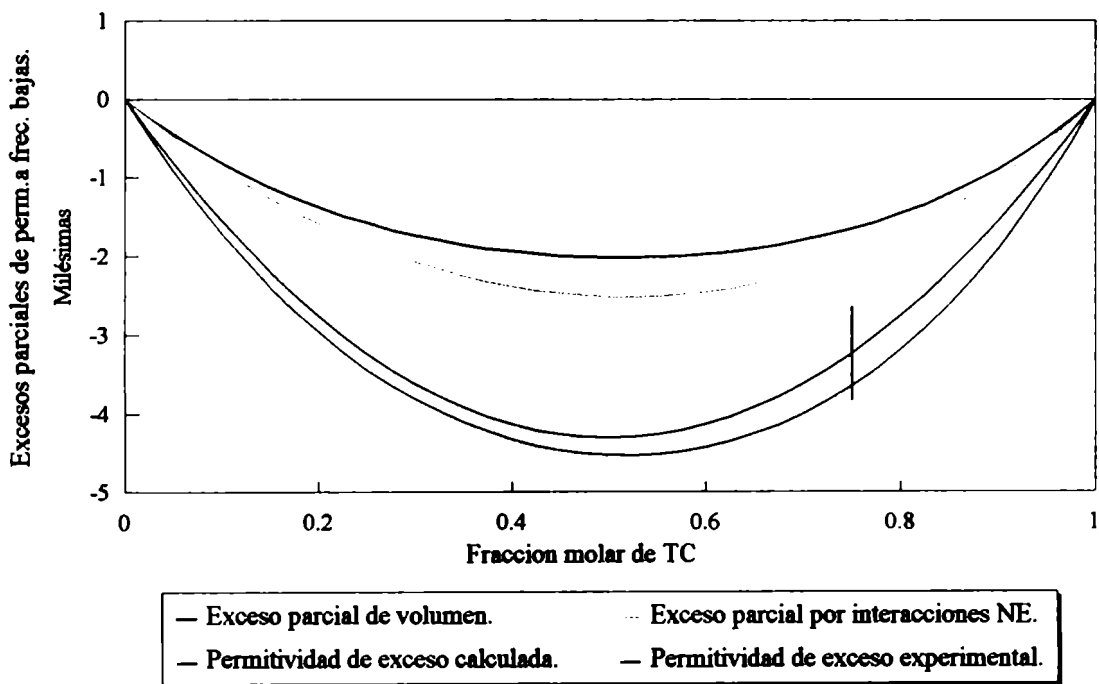


GRAFICO 5.9.2: TCCXp4
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



TABLAS 5.9.5

Contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas.

x_1	TCCXj4				TCCXp4			
	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
1.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0
0.9000	-19.0	14.7	-4	-9	-42.0	32.0	-10	-15
0.8000	-32.8	25.5	-7	-17	-73.0	55.6	-17	-27
0.7000	-41.8	32.5	-9	-22	-93.5	71.4	-22	-36
0.6000	-46.4	36.1	-10	-25	-104.3	79.7	-25	-41
0.5000	-47.0	36.4	-11	-26	-106.2	81.1	-25	-43
0.4000	-44.0	33.8	-10	-25	-99.8	75.9	-24	-41
0.3000	-37.6	28.5	-9	-22	-85.5	64.8	-21	-36
0.2000	-28.1	20.9	-7	-17	-64.0	48.1	-16	-27
0.1000	-15.5	11.3	-4	-9	-35.4	26.3	-9	-15
0.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0

2) TOLUENO + ETILBENCENO

Estas moléculas son similares no sólo en su forma sino también en cuanto a sus propiedades físicas; para comprobarlo basta con observar la Tabla 4.1, donde se incluyen los valores de densidad, índice de refracción, permitividad y en la cual se puede apreciar que los momentos dipolares difieren apenas en un 3.5 %

En el tolueno un grupo metilo está ligado directamente al anillo bencénico, y en el etilbenceno hay un grupo metileno entre un metilo y el anillo. La presencia de los grupos metilo en el tolueno y etilo en el etilbenceno, rompe la simetría de la distribución de cargas y dota al primero de un momento dipolar en fase vapor de valor $(.375 \pm .010)$ D, y al último de .37 D (sin informar error) (13). Estos valores son considerados bajos con respecto al de moléculas tales como las de agua o de acetona, cuyos momentos dipolares son 1.85 D y 2.95 D respectivamente.

Al calcular los momentos dipolares con el modelo de Onsager usando una cavidad esférica, los valores que se obtienen son: $\mu = (.353 \pm .001)$ D para el tolueno y $\mu = (.400 \pm .001)$ D para el etilbenceno, mientras que los obtenidos considerando un elipsoi-

de son $\mu = (.375 \pm .001) D$ y $\mu = (.368 \pm .001) D$ respectivamente y coinciden con los valores de μ en fase vapor.

Por otra parte, el alejamiento del grupo metilo en el etilbenceno con respecto al correspondiente al tolueno no altera la distribución de la nube π del anillo bencénico y la deformación de una molécula respecto de la otra no es significativa. En consecuencia estas dos moléculas pueden ser consideradas como discos elipsoidales de tamaños parecidos.

Este sistema no presenta interacciones específicas y tampoco ninguno de sus componentes exhibe autoasociaciones.

A pesar de que tanto el tolueno como el etilbenceno son levemente polares, lo que hace suponer la existencia de interacciones dipolo - dipolo, este sistema se comporta como un sistema ideal y se lo puede describir acertadamente a partir de los modelos usados tanto sin anisotropías como con ellas.

Cuando se estudia el comportamiento dieléctrico de esta solución con el modelo de cavidad esférica (H1) la descripción teórica da dentro del error de los valores experimentales (Tabla 5.9.6: TOETi1 y TOETp1).

Idéntica conclusión se obtiene cuando se predicen las permitividades a ambas frecuencias considerando las anisotropías de forma y polarizabilidad (H2). No se observan modificaciones apreciables en los resultados, a pesar de que los momentos dipolares calculados incluyendo las anisotropías son similares a los obtenidos con cavidad esférica (Tabla 5.9.7: TOETi2 y TOETp2) (9.1).

Debido a que los valores del volumen molar de exceso son insignificantes, H3 y H4 dan resultados parecidos a los encontrados con H1 y H2 (Tabla 5.9.8: TOETi3, y TOETp3 y 5.9.9: TOETi4 y TOETp4, y Gráficos 5.9.3 y 5.9.4). Cada contribución a la permitividad de exceso es del orden del error experimental. Además, este sistema no presenta autoasociaciones y tampoco se verifican asociaciones entre moléculas diferentes.

La polarizabilidad efectiva del TO en la mezcla es levemente mayor que en el líquido puro. En el ET sucede lo contrario pero los valores absolutos son similares; en consecuencia la suma de ambas es despreciable y la contribución por variación de polarizabilidad total también lo es (TABLAS 5.9.10: TOETi4 y TOETp4).

Por otra parte, todas las curvas, como se aprecia en los Gráficos 5.9.3: TOETi4 y 5.9.4: TOETp4, tienen un alto grado de simetría.

Por otra parte, todas las curvas, como se aprecia en los Gráficos 5.9.3: TOETi4 y 5.9.4: TOETp4, tienen un alto grado de simetría.

Se puede afirmar entonces, que las moléculas de tolueno (o etilbenceno) no reconocen como diferentes a las de etilbenceno (o tolueno, ni por su forma ni por la distribución de cargas y se está en presencia de una solución homogénea quasi-ideal.

Como las moléculas son tan parecidas no se puede decidir acerca de los beneficios de tener en cuenta o no la anisotropía, ya que la solución se comporta como ideal aún considerando la anisotropía porque los elipsoides de ambas son parecidos, en consecuencia también lo son los factores de despolarización (TABLA 5.8.1).

Jain y Dhar (14) estudian algunas funciones termodinámicas de esta solución considerando la existencia de orden en los líquidos puros. Sin embargo a pesar de que encuentran que la entalpía molar de exceso exhibe valores levemente negativos (-8.6 J/mol) y de que éstos en general son indicación de interacciones específicas, no se lo atribuyen a estas causas sino a una leve modificación en el orden molecular.

Además, estudios de scattering (15) y de difracción de rayos X (16) indican que en el estado líquido las moléculas de tolueno y etilbenceno no muestran la fuerte correlación de orden que se observa en el benceno. Por otra parte las moléculas aromáticas como el tolueno y el etilbenceno tienen fuertes momentos cuadrupolares (17), presentando una importante anisotropía en sus campos de fuerzas. Los resultados experimentales obtenidos de propiedades dieléctricas indicarían que esos campos son muy parecidos en ambas moléculas.

El sistema TO + ET puede ser considerado como un ejemplo de solución con comportamiento ideal ya que el exceso tanto en permitividad a baja frecuencia ϵ como a alta frecuencia ($n_D^{2\lambda}$) está prácticamente dentro del error experimental.

TABLAS 5.9.6-9

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.6

TOETi1							TOETp1					
x_1	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0412	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
0.1380	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0
0.2276	1	0	0	1	0	-1	1	0	0	1	2	1
0.3458	1	1	0	2	1	-1	2	0	0	2	4	2
0.4242	1	1	0	2	2	0	2	0	0	2	3	1
0.5378	2	0	0	2	2	0	2	0	0	2	3	1
0.6485	1	1	0	2	2	0	2	0	0	2	4	2
0.7481	1	0	0	1	0	-1	1	1	0	2	3	1
0.8167	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	2	1
0.9126	0	1	0	1	0	-1	0	1	0	1	1	0
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.7

TOETi2							TOETp2					
x_1	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0412	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1380	1	0	0	1	1	0	1	-1	0	0	1	1
0.2276	1	0	0	1	0	-1	1	0	0	1	0	-1
0.3458	1	1	0	2	1	-1	2	-1	0	1	1	0
0.4242	1	1	0	2	2	0	2	-1	0	1	2	1
0.5378	2	0	0	2	2	0	2	-1	0	1	2	1
0.6485	1	1	0	2	2	0	2	-1	0	1	2	1
0.7481	1	0	0	1	0	-1	1	0	0	1	0	-1
0.8167	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0
0.9126	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	0	0	0
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.8

TOETi3							TOETp3					
x_1	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0412	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.8: Continuación.

x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.1380	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0
0.2276	1	0	0	1	0	-1	1	1	0	2	0	-2
0.3458	1	1	0	2	1	-1	2	0	0	2	1	-1
0.4242	1	1	0	2	2	0	2	0	0	2	2	0
0.5378	2	0	0	2	2	0	2	0	0	2	2	0
0.6485	1	1	0	2	2	0	2	0	0	2	2	0
0.7481	1	1	0	2	0	-2	1	1	0	2	0	-2
0.8167	1	0	0	1	1	0	1	1	0	2	1	-1
0.9126	0	1	0	1	0	-1	0	1	0	1	0	-1
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

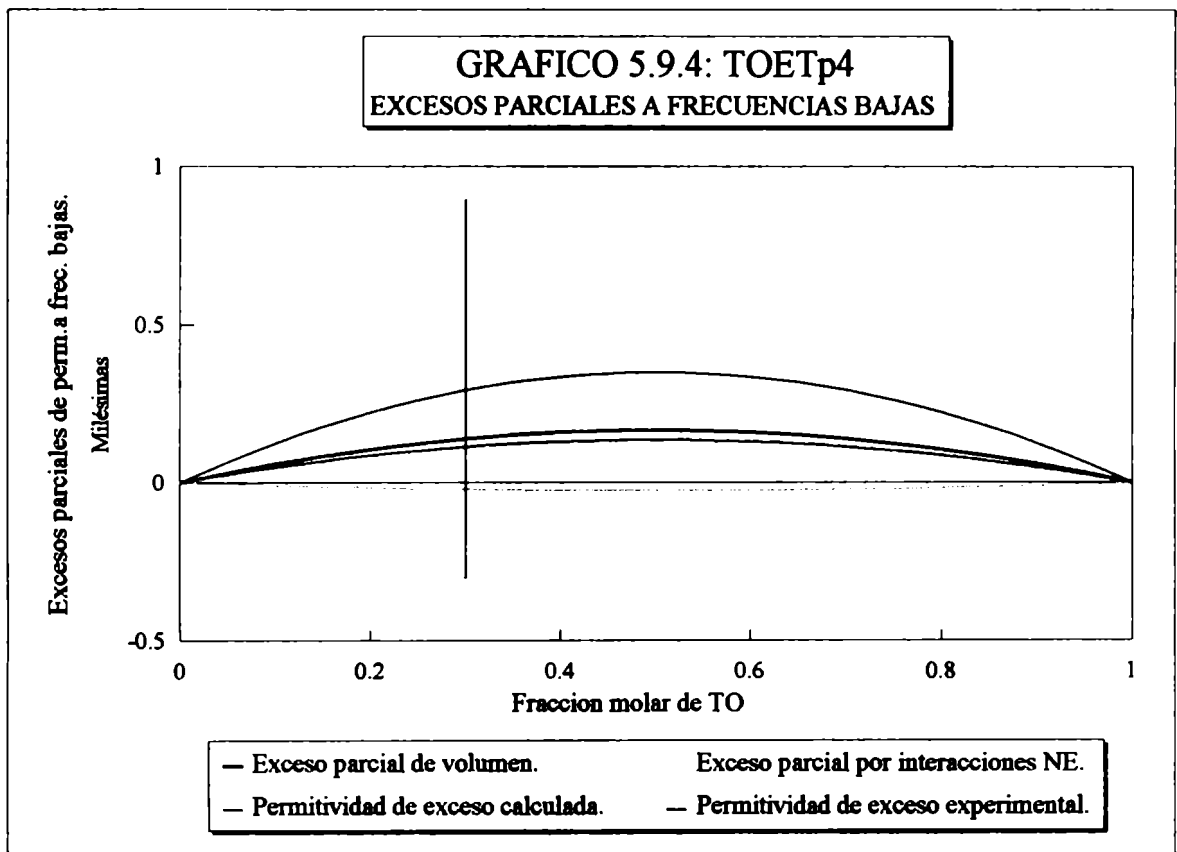
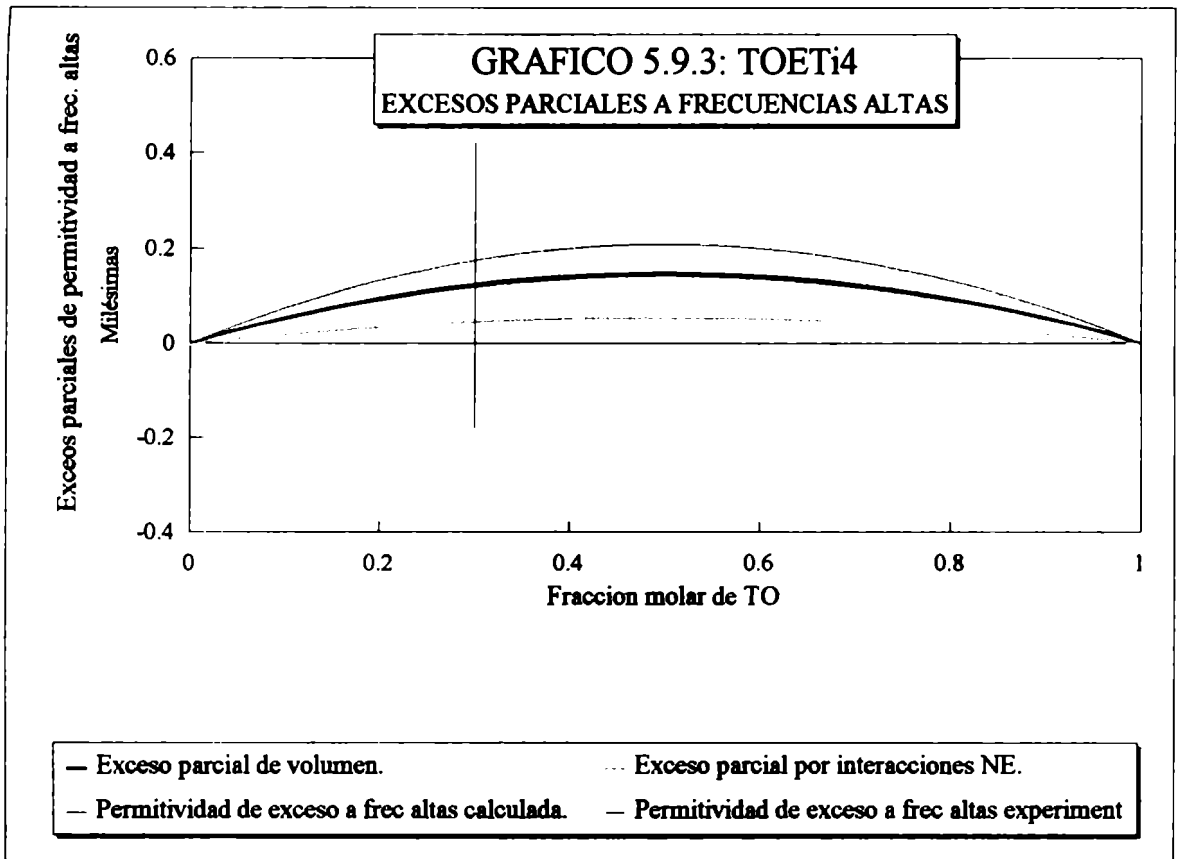
TABLAS 5.9.9

TOETi4							TOETp4					
x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0412	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1380	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0
0.2276	1	0	0	1	0	-1	1	0	0	1	0	-1
0.3458	1	1	0	2	1	-1	2	-1	0	1	1	0
0.4242	1	1	0	2	2	0	2	-1	0	1	2	1
0.5378	2	0	0	2	2	0	2	-1	0	1	2	1
0.6485	1	1	0	2	2	0	2	-1	0	1	2	1
0.7481	1	1	0	2	0	-2	1	0	0	1	0	-1
0.8167	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1	1	0
0.9126	0	1	0	1	0	-1	0	0	0	0	0	0
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.10

Valores indicativos de las contribuciones de cada componente, al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas.

TOETi4					TOETp4			
x_1	$\epsilon_{ne A}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne B}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne tot}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne A}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne B}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne tot}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$
1.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0
0.9000	-0.3	0.5	0	1	3.1	-3.2	-0	1
0.8000	-0.5	0.9	0	1	5.4	-5.6	-0	2
0.7000	-0.7	1.2	1	1	6.9	-7.2	-0	3
0.6000	-0.8	1.3	1	1	7.6	-8.0	-0	3
0.5000	-0.8	1.4	1	1	7.7	-8.0	-0	3
0.4000	-0.7	1.3	1	1	7.2	-7.5	-0	3
0.3000	-0.6	1.1	0	1	6.1	-6.4	-0	3
0.2000	-0.5	0.8	0	1	4.5	-4.7	-0	2
0.1000	-0.2	0.4	0	1	2.5	-2.5	0	1
0.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0



3) TETRACLORURO DE CARBONO + TOLUENO

La forma de estas moléculas es diferente. Mientras que la de tetracloruro de carbono es esférica y no polar, la de tolueno es un disco levemente polar. En el estado líquido esta última presenta un cierto orden estructural que se rompe cuando se mezcla con moléculas cuasi-esféricas como las de TC. (18)

Una variedad de técnicas experimentales han confirmado la existencia de interacciones específicas débiles en mezclas en el estado líquido de tetracloruro de carbono con tolueno (y en general con metilbencenos).

Afirmar que se forman complejos en esta solución está ampliamente justificado por estudios de equilibrio sólido-líquido (del diagrama de fases) y estudios de propiedades termodinámicas de exceso (16) y mediciones espectrofotométricas (17).

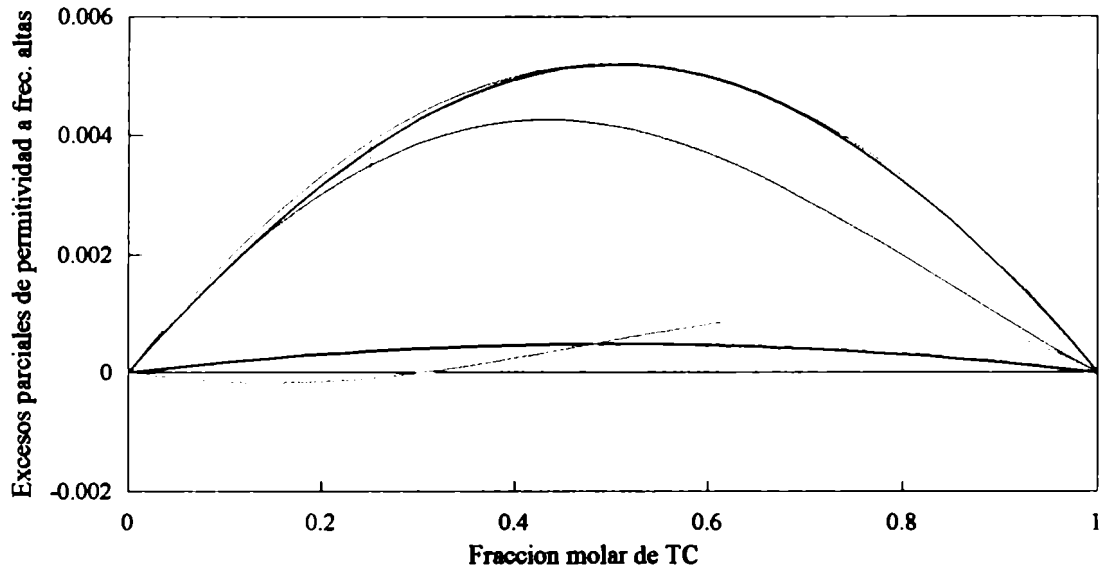
Mc Glashan et al señalan que la asimetría de las curvas no se puede explicar por la formación del complejo (8.d). Estos autores calculan la constante de equilibrio de su formación que uso en este trabajo y cuyo valor a 298.15 K, es $K_x = .413$ (donde el subíndice x indica que K está en función de la fracción molar).

En estas soluciones el componente aromático (el tolueno, en este caso) actúa como un fuerte donador de electrones a los halógenos. Goates (8.a) sugirió una unión π entre el anillo del benceno y el nivel 3d vacío del átomo de cloro. En el tolueno el grupo metilo aumenta (17) la densidad electrónica del anillo bencénico y esto debería aumentar la estabilidad del complejo formado.

Esta solución presenta una curva de entalpía de exceso versus fracción molar de tetracloruro de carbono no simétrica con el extremo en la región de $.6000 < x_{TC} < .7000$. Esto puede ser atribuido particularmente a los diferentes tamaños de las moléculas componentes (19).

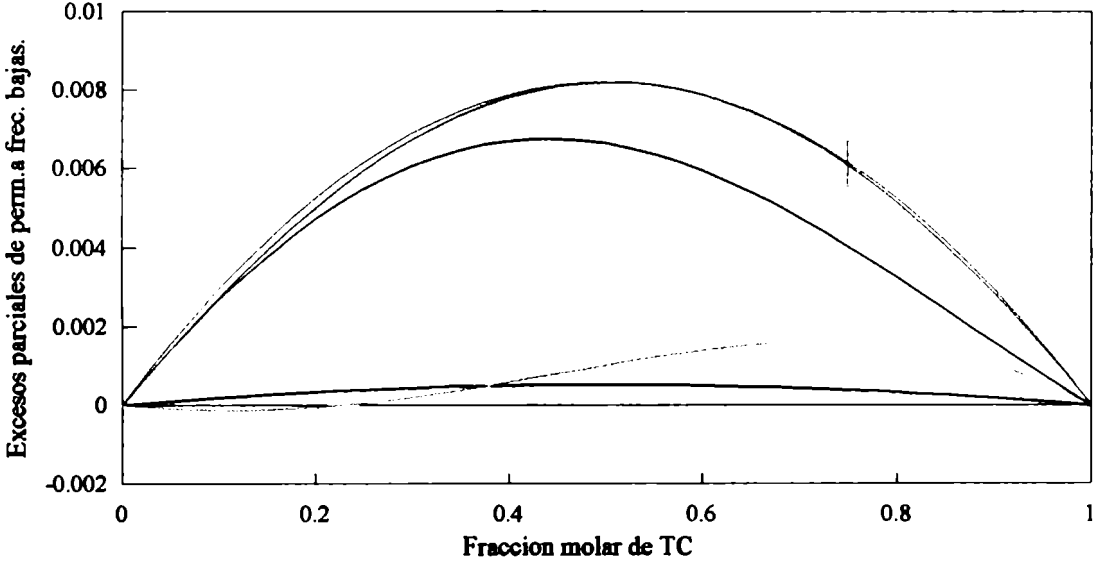
El volumen molar de exceso es negativo a todas las concentraciones. Los excesos dieléctricos son positivos. La contribución por empaquetamiento es positiva y a ambas frecuencias se mantiene dentro del error experimental. La contribución al apartamiento del comportamiento ideal provocado por las interacciones no específicas es similar a las dos frecuencias de medición: negativo en la zona de menor proporción de tetracloruro y positivo en la de mayor proporción.

GRAFICO 5.9.5: TCTO_{i4}
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS



— Exceso parcial de volumen. - - - Exceso parcial por int. NE. — Exceso parcial por asociacion
 — Exc. Permit. a frec altas cal. - - - Permit. de exceso experiment

GRAFICO 5.9.6: TCTOp₄
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



— Exceso parcial de volumen. - - - Exceso parcial por int. NE. — Exceso parcial por asociacion
 — Permit. de exceso calculada. - - - Permit. de exceso experiment

Aceptando que los componentes de este sistema forman complejos del tipo EDA (electron donator acceptor) calculé los excesos dieléctricos teóricos con las relaciones [3.30 y siguientes] aplicando los cuatro criterios descritos para variar las dimensiones de la cavidad. Para cada uno de ellos se determinaron los valores de polarizabilidad y momento dipolar del complejo 1:1. Los mismos se encontraron ajustando las curvas calculadas y las experimentales a frecuencias altas (polarizabilidad) y a frecuencias bajas (momento dipolar) en una concentración equimolar, considerando que el volumen del complejo es la suma de los volúmenes de los componentes, y los resultados se presentan en la tabla 5.8.4. Como el volumen molar de este sistema se aparta muy poco del volumen molar ideal esos valores coinciden dentro del error experimental, con los que surgen cuando la cavidad se describe con el volumen molar parcial.

Las Tablas 5.9.11 a 5.9.14 contienen los resultados para los cuatro casos a ambas frecuencias, y los Gráficos 5.9.5: TCTOi4 y 5.9.6: TCTOp4, muestran los excesos parciales calculados con H4.

Se puede observar que el tratamiento teórico usado predice correctamente el comportamiento experimental con cualquiera de las cuatro hipótesis cuando se describe adecuadamente el complejo. Por otra parte, en los Gráficos 5.9.5 y 5.9.6 se puede ver que el exceso total (en permitividad o índice) en el sistema TC + TO es debido principalmente a asociaciones intermoleculares (ϵ_{aso}^E), porque la solución tiene un pequeño exceso en volumen molar y los monómeros de los componentes tienen un cambio similar en el valor medio del momento dipolar por unidad de volumen. En consecuencia la permitividad de exceso en estos sistemas puede ser explicada solamente aceptando la existencia de un complejo.

La variación en las polarizabilidades efectivas se puede apreciar en las Tablas 5.9.15.

TABLAS 5.9.11-14

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.11

TCTOi1							TCTOp1						
x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0.0575	1	-2	11	10	9	-1	1	-2	17	16	20	4	
0.1108	2	-2	19	19	18	-1	2	-2	30	30	33	3	
0.1642	3	-3	27	27	26	-1	3	-2	42	43	46	3	
0.3014	4	0	39	43	42	-1	4	1	63	68	70	2	
0.3943	5	1	43	49	51	2	5	4	69	78	77	-1	
0.4801	5	4	43	52	53	1	5	8	69	82	83	1	
0.5349	5	6	41	52	51	-1	5	10	67	82	81	-1	
0.6208	4	8	37	49	50	1	5	12	60	77	75	-2	
0.7037	4	9	30	43	45	2	4	15	49	68	70	2	
0.7955	3	9	21	33	35	2	3	14	35	52	51	-1	
0.8790	2	7	12	21	21	0	2	11	20	33	37	4	
0.9375	1	5	6	12	11	-1	1	7	10	18	20	2	
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

TABLAS 5.9.12

TCTOi2							TCTOp2						
x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0.0575	1	-2	11	10	9	-1	1	-1	16	16	20	4	
0.1108	2	-2	19	19	18	-1	2	-2	30	30	33	3	
0.1642	3	-3	27	27	26	-1	3	-1	41	43	46	3	
0.3014	4	0	39	43	42	-1	4	3	61	68	70	2	
0.3943	5	1	43	49	51	2	5	5	68	78	77	-1	
0.4801	5	4	43	52	53	1	5	9	68	82	83	1	
0.5349	5	6	41	52	51	-1	5	12	65	82	81	-1	
0.6208	4	8	37	49	50	1	5	14	58	77	75	-2	
0.7037	4	9	30	43	45	2	4	16	48	68	70	2	
0.7955	3	9	21	33	35	2	3	15	34	52	51	-1	
0.8790	2	7	12	21	21	0	2	12	20	34	37	3	
0.9375	1	5	6	12	11	-1	1	7	10	18	20	2	
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

TABLAS 5.9.13

TCTOi3							TCTOp3						
x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0.0575	1	-1	10	10	9	-1	1	-2	17	16	20	4	

TABLAS 5.9.13: Continuación.

x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.1108	2	-2	19	19	18	-1	2	-2	30	30	33	3
0.1642	3	-2	26	27	26	-1	3	-2	42	43	46	3
0.3014	4	0	39	43	42	-1	4	2	62	68	70	2
0.3943	5	2	42	49	51	2	5	5	68	78	77	-1
0.4801	5	5	42	52	53	1	5	9	68	82	83	1
0.5349	5	7	40	52	51	-1	5	11	66	82	81	-1
0.6208	4	9	36	49	50	1	5	13	59	77	75	-2
0.7037	4	10	29	43	45	2	4	16	48	68	70	2
0.7955	3	10	20	33	35	2	3	15	34	52	51	-1
0.8790	2	7	12	21	21	0	2	11	20	33	37	4
0.9375	1	5	6	12	11	-1	1	7	10	18	20	2
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.14

TCTO _{i4}							TCTO _{p4}						
x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
0.0575	1	-1	10	10	9	-1	1	-1	16	16	20	4	
0.1108	2	-2	19	19	18	-1	2	-1	29	30	33	3	
0.1642	3	-2	26	27	26	-1	3	-1	41	43	46	3	
0.3014	4	0	39	43	42	-1	4	3	61	68	70	2	
0.3943	5	2	42	49	51	2	5	6	67	78	77	-1	
0.4801	5	5	42	52	53	1	5	10	67	82	83	1	
0.5349	5	7	40	52	51	-1	5	12	65	82	81	-1	
0.6208	4	9	36	49	50	1	5	15	57	77	75	-2	
0.7037	4	10	29	43	45	2	4	17	47	68	70	2	
0.7955	3	10	20	33	35	2	3	16	33	52	51	-1	
0.8790	2	7	12	21	21	0	2	13	19	34	37	3	
0.9375	1	5	6	12	11	-1	1	7	10	18	20	2	
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

TABLAS 5.9.15

Valores indicativos de las contribuciones de cada componente, al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas.

TCTO _{i4}					TCTO _{p4}			
x_1	$\epsilon_{ne A}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne B}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne tot}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne A}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne B}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne tot}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$
1.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0
0.9000	20.6	-14.0	7	19	29.9	-19.5	10	30
0.8000	34.3	-24.7	10	33	49.6	-34.2	15	52

TABLAS 5.9.15: Continuación.

x_1	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
0.7000	42.0	-32.1	10	44	60.5	-44.3	16	69
0.6000	44.6	-36.5	8	50	64.1	-50.0	14	79
0.5000	43.1	-37.7	5	52	61.8	-51.5	10	82
0.4000	38.4	-36.0	2	50	54.8	-48.9	6	79
0.3000	31.2	-31.3	-0	44	44.3	-42.3	2	69
0.2000	22.1	-23.7	-2	33	31.3	-31.9	-1	52
0.1000	11.5	-13.2	-2	19	16.3	-17.7	-1	30
0.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0

4) TETRACLORURO DE CARBONO + ETILBENCENO

La mayoría de los datos experimentales de propiedades termodinámicas parece indicar que los grupos metilo y metileno desempeñan roles indistinguibles en soluciones binarias con componentes no polares, por lo tanto la explicación del comportamiento del sistema TC + ET es parecido al ya descrito TC + TO.

Una variedad de técnicas de medición han confirmado la existencia de interacciones específicas débiles (9.g) en mezclas en el estado líquido de tetracloruro de carbono no sólo con tolueno y sino también con etilbenceno. La constante de equilibrio de formación del complejo 1:1 TC:ET es de $K_x = .442$ y $H = -3593$ J/mol.

Del mismo modo que en el sistema TC + TO, en la solución TC + ET la curva de entalpía de exceso versus fracción molar de tetracloruro de carbono no es simétrica y el máximo apartamiento de la idealidad se manifiesta en la región de $.6000 < x_{tc} < .7000$. La explicación nuevamente se atribuye a los diferentes tamaños de las moléculas (19).

La entalpía de exceso es negativa a 298.15 K (19, 20) en todo el rango de concentraciones y parecida para el TO y ET.

Las TABLAS 5.9.16 a 5.9.19 y los Gráficos 5.9.7 y 5.9.8 muestran los excesos totales y parciales a frecuencias altas y bajas.

Se puede apreciar que la contribución de las interacciones debidas al empaquetamiento son positivas y chicas a todas las concentraciones, para ambas frecuencias.

La contribución al exceso de las interacciones no específicas son levemente positivas en la región de mayor concentración de TC y negativas en la zona pobre en ese componente. La variación de la polarizabilidad efectiva del TC es positiva y la del ET es negativa a todas las concentraciones de esta solución y para una misma concentra-

ción son del mismo orden, predominando levemente la variación del componente que está en mayor cantidad, como se puede apreciar en las Tablas 5.9.20.

El valor del momento dipolar del complejo, considerando la hipótesis H1, formado entre una molécula de tetracloruro de carbono y una de etilbenceno es de $(.580 \pm .001)$ D. Si a este momento dipolar le restamos el momento dipolar permanente del etilbenceno $\mu = (.368 \pm .001)$ D se puede calcular el que aporta la transferencia de carga al complejo 1:1 y que resulta ser de $(.219 \pm .001)$ D.

También en este sistema, la coincidencia entre los valores teóricos y los experimentales se logra solamente aceptando la formación de un complejo. La aplicación de las diferentes hipótesis produce cambios no importantes en los valores de polarizabilidad y momento dipolar del complejo.

TABLAS 5.9.16-19

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.16

X_1	TCETi1						TCETp1					
	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0876	0	-2	9	7	6	-1	0	-3	19	16	21	5
0.1967	1	-5	18	14	13	-1	1	-6	38	33	36	3
0.2732	2	-4	21	19	16	-3	2	-5	47	44	47	3
0.3840	2	-2	24	24	23	-1	3	-3	54	54	55	1
0.4638	3	0	23	26	25	-1	3	2	54	59	56	-3
0.5120	3	2	22	27	27	0	3	5	52	60	57	-3
0.6093	3	5	18	26	27	1	4	8	46	58	57	-1
0.6876	3	7	14	24	26	2	4	12	37	53	51	-2
0.7947	3	8	8	19	22	3	3	13	24	40	45	5
0.8435	3	7	5	15	17	2	3	11	18	32	36	4
0.8950	2	6	3	11	13	2	2	10	11	23	25	2
0.9401	1	4	1	6	8	2	1	7	6	14	18	4
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.17

TCETi2							TCETp2					
x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0876	0	-2	9	7	6	-1	0	-4	20	16	21	5
0.1967	1	-5	18	14	13	-1	1	-8	40	33	36	3
0.2732	2	-4	21	19	16	-3	2	-9	50	43	47	4
0.3840	2	-2	24	24	23	-1	3	-6	57	54	55	1
0.4638	3	0	23	26	25	-1	3	-2	58	59	56	-3
0.5120	3	2	22	27	27	0	3	0	57	60	57	-3
0.6093	3	5	18	26	27	1	4	4	50	58	57	-1
0.6876	3	7	14	24	26	2	4	8	41	53	51	-2
0.7947	3	8	8	19	22	3	3	10	27	40	45	5
0.8435	3	7	5	15	17	2	3	10	20	33	36	3
0.8950	2	6	3	11	13	2	2	8	13	23	25	2
0.9401	1	5	1	7	8	1	1	6	7	14	18	4
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.18

TCETi3							TCETp3					
x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0876	0	-3	9	6	6	0	0	-3	19	16	21	5
0.1967	1	-4	17	14	13	-1	1	-6	38	33	36	3
0.2732	2	-5	21	18	16	-2	2	-6	47	43	47	4
0.3840	2	-2	23	23	23	0	3	-2	53	54	55	1
0.4638	3	0	22	25	25	0	3	2	54	59	56	-3
0.5120	3	2	21	26	27	1	3	5	52	60	57	-3
0.6093	3	6	17	26	27	1	4	9	45	58	57	-1
0.6876	3	8	13	24	26	2	4	12	37	53	51	-2
0.7947	3	9	7	19	22	3	3	14	24	41	45	4
0.8435	3	7	5	15	17	2	3	13	17	33	36	3
0.8950	2	6	3	11	13	2	2	10	11	23	25	2
0.9401	1	4	1	6	8	2	1	7	6	14	18	4
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.19

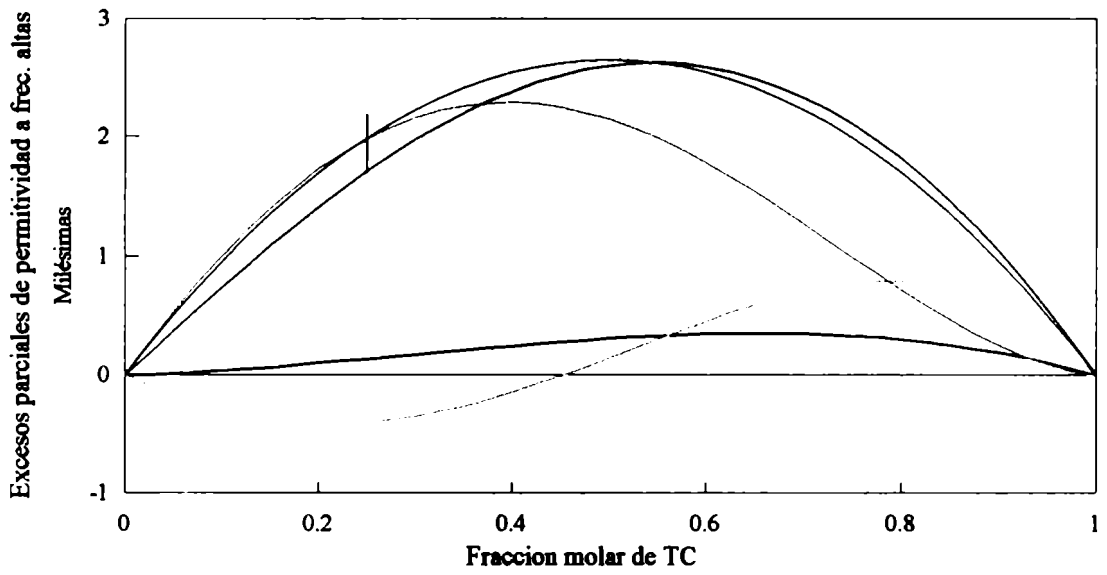
TCETi4							TCETp4					
x_1	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0876	0	-3	9	6	6	0	0	-4	20	16	21	5
0.1967	1	-4	17	14	13	-1	1	-8	40	33	36	3
0.2732	2	-5	21	18	16	-2	2	-9	50	43	47	4
0.3840	2	-2	23	23	23	0	3	-6	57	54	55	1
0.4638	3	1	22	26	25	-1	3	-2	58	59	56	-3
0.5120	3	2	21	26	27	1	3	1	56	60	57	-3
0.6093	3	6	17	26	27	1	4	5	49	58	57	-1
0.6876	3	8	13	24	26	2	4	8	41	53	51	-2
0.7947	3	9	7	19	22	3	3	11	27	41	45	4
0.8435	3	7	5	15	17	2	3	10	20	33	36	3
0.8950	2	6	3	11	13	2	2	8	13	23	25	2
0.9401	1	4	1	6	8	2	1	6	7	14	18	4
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.20

Valores indicativos de las contribuciones de cada componente, al exceso parcial debido a las interacciones no-especificas.

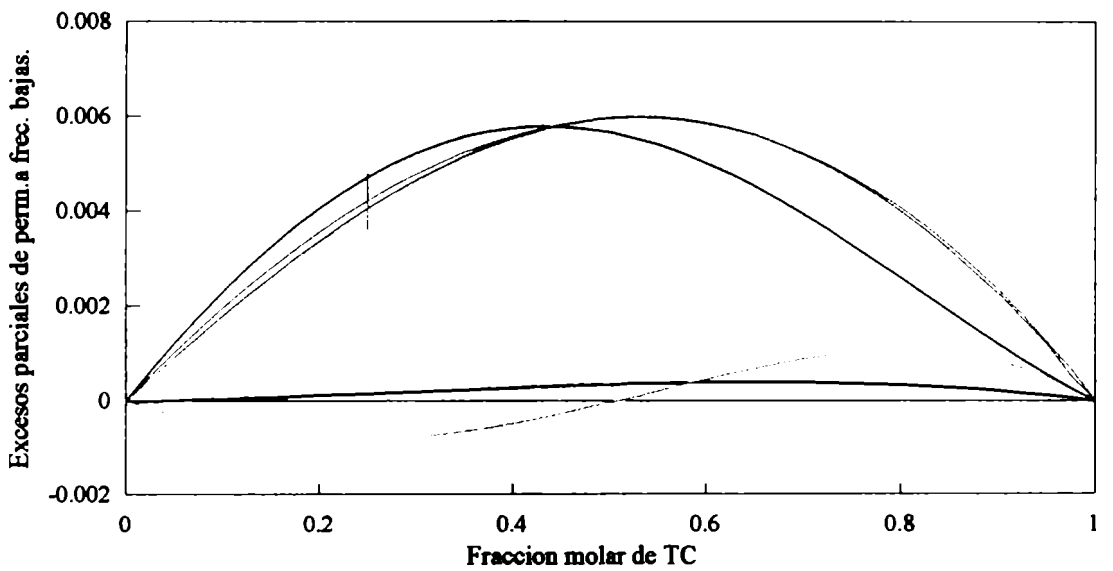
TCETi4					TCETp4			
x_1	$\epsilon^E_{ne A} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne B} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne tot} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne A} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne B} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne tot} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$
1.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0
0.9000	21.0	-15.1	6	9	34.9	-26.5	8	23
0.8000	34.0	-26.1	8	17	56.2	-45.5	11	41
0.7000	40.4	-33.4	7	22	66.6	-57.8	9	52
0.6000	41.9	-37.3	5	26	68.6	-64.0	5	58
0.5000	39.5	-38.1	1	27	64.4	-64.9	-0	59
0.4000	34.3	-35.9	-1	26	55.7	-60.6	-5	56
0.3000	27.3	-30.8	-3	22	44.0	-51.7	-8	48
0.2000	18.9	-23.1	-4	17	30.4	-38.5	-8	35
0.1000	9.7	-12.7	-3	9	15.5	-21.1	-6	19
0.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0

GRAFICO 5.9.7: TCETi4
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS



— Exceso parcial de volumen. Exceso parcial por int. NE. — Exceso parcial por asociacion
 — Exc.Permit. a frec altas cal. — Permit.de exceso experiment

GRAFICO 5.9.8: TCETp4
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



— Exceso parcial de volumen. Exceso parcial por int. NE. — Exceso parcial por asociacion
 — Permit. de exceso calculada. — Permit.de exceso experiment

5) TOLUENO +CICLOHEXANO

Las medidas experimentales de volumen y de permitividad a ambas frecuencias muestran apartamientos apreciables respecto de los valores ideales.

El volumen molar de exceso experimental de este sistema es positivo y grande con respecto al encontrado para las otras mezclas anteriormente estudiadas, indicando la presencia de interacciones no específicas. La curva que lo representa en función de la concentración de tolueno, no es perfectamente simétrica y el valor máximo de la misma se encuentra en $x_{10} = .4470$, con un valor $V_m^E = .577$.

El cuadrado del índice de refracción de exceso es negativo a todas las concentraciones y su extremo está en $x_{10} = .4654$. y $n_D^2 = -.0098$.

La permitividad de exceso a frecuencias bajas muestra un comportamiento parecido al que exhibe a frecuencias altas, se mantiene negativo en todo el rango de concentraciones y presenta un mínimo de $\epsilon^E = -.0139$ en $x_{10} = .4891$.

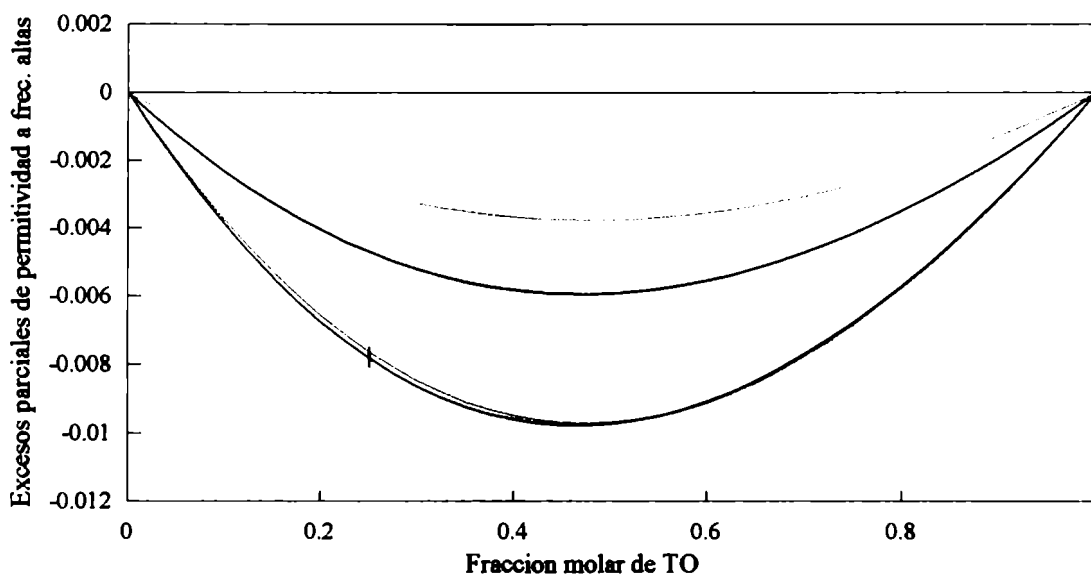
Los valores de permitividad de exceso a frecuencias ópticas calculados con H1 y H2 (Tablas 5.9.21: TOCXi1 y 5.9.22: TOCXi2) son mayores que los experimentales y se apartan de éstos más allá de los errores de medición, en todo el rango de concentraciones. Considerando el volumen molar parcial se obtienen valores teóricos que coinciden con los experimentales para ambas hipótesis H3 y H4 (Tablas 5.9.23: TOCXi3 y 5.9.24: TOCXi4).

Esto indica que el exceso en volumen molar no sólo afecta al número de moléculas por unidad de volumen que contribuyen al exceso total sino también al valor de las polarizabilidades efectivas. (Gráficos 5.9.8: TOCXi4 y 5.9.9: TOCXp4)

La contribución a la permitividad de exceso a frecuencias ópticas producida por el término de empaquetamiento es negativa, y tiene idéntico valor para las cuatro hipótesis porque sólo depende del volumen molar de exceso, del volumen molar ideal y de la permitividad ideal de la solución.

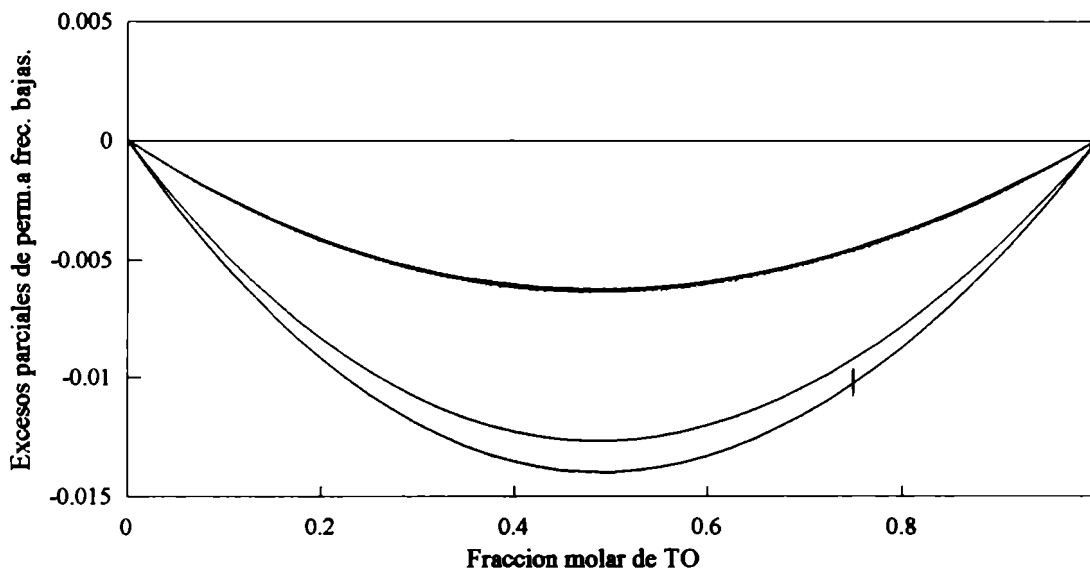
Las interacciones no específicas también contribuyen a los excesos totales con valores negativos cualquiera sea la hipótesis usada. Cuando se utilizan la hipótesis H1 y H2, resultan ser un 50% del valor del término de empaquetamiento y no se detectan cambios cuando se pasa de una a la otra. Los cálculos hechos con el volumen molar parcial (H3 y

GRAFICO 5.9.9: TOCXi4
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS



— Exceso parcial de volumen. - - - Exceso parcial por interacciones NE.
 — Permitividad de exceso a frec altas calculada. — Permitividad de exceso a frec altas experiment

GRAFICO 5.9.10: TOCXp4
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



— Exceso parcial de volumen. Exceso parcial por interacciones NE.
 — Permitividad de exceso calculada. — Permitividad de exceso experimental.

H4) dan valores absolutos diferentes, pero del mismo signo, que los obtenidos a partir del volumen de los líquidos puros.

La variación de las polarizabilidades específicas con estas hipótesis es un 20% mayor que la calculada con H1 y H2. Como se puede comprobar observando las Tablas 5.9.25: TOCXi4 y TOCXp4, el tolueno presenta una polarizabilidad efectiva en la mezcla menor que la que tiene en el estado puro, mientras que el ciclohexano muestra un comportamiento opuesto.

La variación de polarizabilidad afecta en mayor grado a las moléculas de tolueno y dicha variación determina el signo de esa contribución.

Cuando se estudia la permitividad de exceso a frecuencias bajas, la aplicación de H1 a la teoría, da resultados mayores en un 11 % que los experimentales. Esa diferencia se aumenta al 17 % con la inclusión de la anisotropía (H2) empeorando la aproximación. Los valores calculados con H3 coinciden con los medidos, sin embargo cuando se aplican las hipótesis H4 no se logra un buen ajuste.

El análisis de los excesos parciales indica que los valores de la contribución por empaquetamiento, calculados con cualquiera de las cuatro hipótesis, mantienen valores similares a los encontrados para frecuencias altas.

El término correspondiente a las interacciones no específicas calculado con H1 da una contribución negativa al exceso total casi igual al que da el empaquetamiento. Los resultados obtenidos usando H2 muestran que la modificación de la forma de la cavidad provoca una disminución en el valor absoluto de las interacciones no específicas en un 13% respecto de los que se logran con una cavidad esférica pero mantienen el signo negativo. Cuando se incluye el volumen molar parcial en la teoría usada para describir este sistema, se obtienen contribuciones parciales al exceso también negativas pero superiores en valor absoluto, respecto de las calculadas con H1, en un 17 % cuando la cavidad se toma esférica (H3) y en un 3 % cuando su forma es elipsoidal (H4).

El análisis de los términos que componen el exceso originado en las interacciones no específicas obtenidos con H3 y H4 permite comprobar (TABLAS 5.9.25) que el tolueno presenta una polarizabilidad efectiva en la mezcla menor que la que tiene en estado puro, mientras que el ciclohexano exhibe un comportamiento opuesto, alcanzando la perturbación producida en este último un 75% de la que se verifica en el primero.

Esto indica que las interacciones presentes en la mezcla afectan en mayor grado la polarizabilidad de las moléculas de tolueno y su variación determina el signo de esa contribución. Los valores calculados considerando la anisotropía y el volumen molar parcial (H4) están más cerca de los experimentales que los calculados teniendo en cuenta la anisotropía y el volumen de los componentes puros (H2) pero la predicción de los resultados experimentales con H4 no satisfacen las expectativas de explicar completamente los excesos en permitividad y, a pesar de que esta descripción es la más completa, el mejor ajuste se logra con H3.

Este comportamiento no sorprende, porque según los datos experimentales el momento dipolar aparente del tolueno es más bajo en la solución TO+CX que en fase vapor (Tabla 5.9.26). Como el momento dipolar del TO calculado con cavidad esférica (H1 y H3), es menor que el que se obtiene considerando la cavidad elipsoidal (H2 y H4), la mejor predicción por parte de H3 no proviene de hacer una mejor y más completa descripción de la realidad sino de un cálculo puntual que, en este caso, favorece la coincidencia entre teoría y experimento.

Según las medidas experimentales este sistema se comporta como si el momento dipolar del tolueno disminuyera a medida que se añade ciclohexano. Si se supone verdadera la hipótesis de molécula rígida hay que descartar la modificación del momento dipolar del tolueno.

Por otra parte, si las moléculas de tolueno estuvieran alineadas en una misma dirección y en fase líquida presentarían un momento dipolar aparente mayor que el que tendrían aisladas, no se puede justificar que en fase vapor, en ausencia de todo orden, el momento dipolar del tolueno tenga el mismo valor que el calculado para el líquido puro con la teoría de Onsager con anisotropía (H2 y H4 coinciden cuando se consideran los componentes puros).

La explicación puede estar relacionada con la coexistencia de interacciones cuya preponderancia dependa de la concentración de ciclohexano.

Existen antecedentes del comportamiento singular de este sistema, como por ejemplo el trabajo de W. F. Hassell and S. Walker (19), quienes, basados en datos experimentales de relajación, no pueden interpretar los cortos tiempos medidos para el tolueno en solución con ciclohexano. Para explicarlos, postulan la destrucción de "agregados de

moléculas" que estarían presentes en el tolueno puro, y sugieren que a medida que aumenta la proporción de ciclohexano en la solución las fuerzas de interacción de largo alcance, que son las responsables del orden en una estructura ordenada, disminuyen. Según esos autores, los agregados moleculares contendrían dímeros de tolueno con los dipolos orientados antiparalelos dando origen la observación de un momento dipolar menor que el verdadero valor y con el aumento de dilución el momento dipolar debería aumentar hasta alcanzar un valor constante. Sin embargo la reorientación de los dímeros propuestos o los agregados locales debería conducir a unos tiempos de relajación mucho mayores que los observados y esas hipótesis serían inaceptables para explicar los tiempos cortos de relajación encontrados. Por otra parte los argumentos que proponen no les sirven para explicar los resultados experimentales.

Es necesario tener presente, que los valores de momento dipolar que dieron origen a esas conclusiones estuvieron basadas en valores de momento dipolar calculados con la ecuación de Debye y con medidas de menor exactitud que las que se presentan en este trabajo. Si se calculan con la ecuación de Onsager, con cualquiera de las cuatro hipótesis, se encuentra un comportamiento opuesto al que proponen Hassell y Walker, es decir que el momento dipolar aparente del tolueno disminuye a medida que la concentración aumenta, resultado que explicaría los largos tiempos de relajación experimentales. Si bien este trabajo no es reciente, es uno de los primeros en cuantificar la alteración del orden en un sistema. La sospecha de la existencia de un ordenamiento en las moléculas de tolueno en el líquido puro, se refuerzan con los valores positivos de entalpía de exceso y de volumen molar de exceso encontrados al mezclarlo con el CX (15). Cuando se mezcla un líquido ordenado (12) con moléculas cuasi - esféricas como las del ciclohexano, hay una disminución neta en el orden, y esta pérdida de orden durante la mezcla da una contribución positiva a la entalpía molar de exceso (15), al volumen molar de exceso y a la entropía molar de exceso (9.g), y una contribución negativa a la capacidad calorífica molar de exceso.

Debido a que la hipótesis de la existencia de orden en soluciones tales como la de TO+CX es aún especulativa porque no se conoce todavía la naturaleza del supuesto orden creado/destruido en ellas, sugiero considerar, por analogía con el comportamiento de los n-alcanos con moléculas achatadas (20) que el origen del orden en el sistema estudiado, podría estar asociado esencialmente con una favorable interacción entre la población

compuesta por las conformaciones silla del ciclohexano con moléculas chatas como las del tolueno, dando lugar a la formación de dímeros.

En estas condiciones, cabe la posibilidad de que la presencia de ciclohexano favorezca la formación (o modificación) de estructuras cuyo orden sería tal que el momento dipolar aparente del tolueno resultaría más bajo en el TO+CX que el calculado en el TO líquido puro: por ejemplo, podría suceder que el ciclohexano indujera la formación de dímeros de TO, modificando previamente el empaquetamiento del TO puro. En una escala de orden, este nuevo estado sería menos ordenado que el líquido puro. Esta hipótesis es consistente con los datos experimentales de las diferentes propiedades físicas. En la Tabla 5.9.27 se puede observar, cuántos moles por centímetro cúbico de dímeros debería haber, y cuál debería ser la constante de equilibrio en cada concentración, para que con H4 se explicaran completamente los excesos en permitividad a bajas frecuencias.

El análisis realizado permite concluir que, para este sistema, la elección de la forma y el tamaño de la cavidad es decisiva para poder interpretar su comportamiento a partir de los resultados experimentales.

TABLAS 5.9.21-24

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.21

TOCXi1							TOCXp1					
x_1	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0966	-22	-11	0	-33	-40	-7	-22	-22	0	-44	-50	-6
0.1574	-34	-15	0	-49	-58	-9	-34	-33	0	-67	-74	-7
0.2542	-47	-23	0	-70	-80	-10	-49	-47	0	-96	-109	-13
0.3199	-54	-25	0	-79	-86	-7	-55	-55	0	-110	-122	-12
0.4092	-58	-29	0	-87	-98	-11	-61	-60	0	-121	-137	-16
0.4905	-59	-29	0	-88	-79	9	-63	-62	0	-125	-141	-16
0.6553	-52	-26	0	-78	-81	-3	-55	-57	0	-112	-126	-14
0.7439	-42	-22	0	-64	-71	-7	-46	-47	0	-93	-104	-11
0.7893	-37	-18	0	-55	-58	-3	-40	-41	0	-81	-90	-9
0.8768	-23	-12	0	-35	-41	-6	-25	-27	0	-52	-58	-6
0.9447	-11	-6	0	-17	-21	-4	-12	-13	0	-25	-23	2
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.22

TOCXi2							TOCXp2					
x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0966	-22	-11	0	-33	-40	-7	-22	-19	0	-41	-50	-9
0.1574	-34	-15	0	-49	-58	-9	-34	-29	0	-63	-74	-11
0.2542	-47	-22	0	-69	-80	-11	-49	-41	0	-90	-109	-19
0.3199	-54	-25	0	-79	-86	-7	-55	-48	0	-103	-122	-19
0.4092	-58	-29	0	-87	-98	-11	-61	-53	0	-114	-137	-23
0.4905	-59	-29	0	-88	-79	9	-63	-54	0	-117	-141	-24
0.6553	-52	-25	0	-77	-81	-4	-55	-49	0	-104	-126	-22
0.7439	-42	-22	0	-64	-71	-7	-46	-41	0	-87	-104	-17
0.7893	-37	-18	0	-55	-58	-3	-40	-36	0	-76	-90	-14
0.8768	-23	-12	0	-35	-41	-6	-25	-24	0	-49	-58	-9
0.9447	-11	-6	0	-17	-21	-4	-12	-11	0	-23	-23	0
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.23

TOCXi3							TOCXp3					
x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0966	-22	-15	0	-37	-40	-3	-22	-27	0	-49	-50	-1
0.1574	-34	-21	0	-55	-58	-3	-34	-40	0	-74	-74	0
0.2542	-47	-31	0	-78	-80	-2	-49	-56	0	-105	-109	-4
0.3199	-54	-34	0	-88	-86	2	-55	-65	0	-120	-122	-2
0.4092	-58	-38	0	-96	-98	-2	-61	-71	0	-132	-137	-5
0.4905	-59	-39	0	-98	-79	19	-63	-73	0	-136	-141	-5
0.6553	-52	-33	0	-85	-81	4	-55	-65	0	-120	-126	-6
0.7439	-42	-28	0	-70	-71	-1	-46	-54	0	-100	-104	-4
0.7893	-37	-24	0	-61	-58	3	-40	-47	0	-87	-90	-3
0.8768	-23	-15	0	-38	-41	-3	-25	-31	0	-56	-58	-2
0.9447	-11	-7	0	-18	-21	-3	-12	-15	0	-27	-23	4
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.24

TOCXi4							TOCXp4					
x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0966	-22	-14	0	-36	-40	-4	-22	-24	0	-46	-50	-4
0.1574	-34	-21	0	-55	-58	-3	-34	-35	0	-69	-74	-5
0.2542	-47	-30	0	-77	-80	-3	-49	-49	0	-98	-109	-11
0.3199	-54	-33	0	-87	-86	1	-55	-57	0	-112	-122	-10

TABLAS 5.9.24: Continuación.

x_1	$\epsilon_{\Delta v}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{aso}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{cal}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{exp}^E \cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{aso}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{cal}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{exp}^E \cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.4092	-58	-37	0	-95	-98	-3	-61	-63	0	-124	-137	-13
0.4905	-59	-38	0	-97	-97	0	-63	-64	0	-127	-141	-14
0.6553	-52	-33	0	-85	-81	4	-55	-57	0	-112	-126	-14
0.7439	-42	-28	0	-70	-71	-1	-46	-48	0	-94	-104	-10
0.7893	-37	-23	0	-60	-58	2	-40	-41	0	-81	-90	-9
0.8768	-23	-15	0	-38	-41	-3	-25	-27	0	-52	-58	-6
0.9447	-11	-7	0	-18	-21	-3	-12	-13	0	-25	-23	2
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.25

Valores indicativos de las contribuciones de cada componente, al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas.

x_1	TOCXi4				TOCXp4			
	$\epsilon_{ne A}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne B}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne tot}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{exp}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne A}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne B}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne tot}^E \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{exp}^E \cdot 10^{-4}$
1.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0
0.9000	-40.1	27.3	-13	-31	-69.3	47.2	-22	-48
0.8000	-70.9	47.9	-23	-57	-123.2	83.5	-40	-87
0.7000	-92.7	62.0	-31	-77	-161.6	109.0	-53	-115
0.6000	-105.4	69.9	-36	-91	-184.8	124.0	-61	-133
0.5000	-109.4	71.8	-38	-98	-192.5	128.6	-64	-139
0.4000	-104.9	67.9	-37	-96	-184.9	123.0	-62	-135
0.3000	-91.3	58.7	-33	-86	-161.9	107.2	-55	-119
0.2000	-69.3	44.1	-25	-68	-123.5	81.4	-42	-92
0.1000	-38.9	24.5	-14	-39	-69.5	45.6	-24	-52
0.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0

TABLAS 5.9.26

Momentos dipolares aparentes del TO en el sistema binario.

TOCXp4							
x_{to}	$\mu_{ap to} [D]$	x_{to}	$\mu_{ap to} [D]$	x_{to}	$\mu_{ap to} [D]$	x_{to}	$\mu_{ap to} [D]$
0.0000	0.000	0.2500	0.371	0.5000	0.372	0.7500	0.374
0.0500	0.375	0.3000	0.371	0.5500	0.373	0.8000	0.374
0.1000	0.372	0.3500	0.372	0.6000	0.373	0.8500	0.374
0.1500	0.371	0.4000	0.372	0.6500	0.373	0.9000	0.375
0.2000	0.371	0.4500	0.372	0.7000	0.373	0.9500	0.375
						1.0000	0.375

TABLAS 5.9.27

Número de monómeros iniciales de cada componente ($N_{to_1}^o, N_{cx_1}^o$); número de monómeros de cada componente ($N_{to_1} * N_{cx_1}$) en solución, número de dímeros de TO (N_{to_2}) formados en el sistema. $K_{x_{2to}}$: constante de equilibrio de formación de dímeros.

TOCXp4								
x_{to}	$N_{to_1}^o * 10^3 * N_{av}$ [Número de partículas/cm ³]	$N_{to_1} * 10^3 * N_{av}$ [Número de partículas/cm ³]	$N_{to_2} * 10^3 * N_{av}$ [Número de partículas/cm ³]	$N_{cx_1}^o = N_{cx_1} * 10^3 * N_{av}$ [Número de partículas/cm ³]	$K_{x_{2to}}$	ϵ^E_{cal}	ϵ^E_{exp}	Dif.
0.0000	0.000	0.000	0.000	9.195	0.000	0	0	0
0.0500	0.460	0.460	0.000	8.732	0.000	-25	-28	3
0.1000	0.919	0.919	0.000	8.271	0.000	-47	-52	5
0.1500	1.379	1.372	0.003	7.812	0.015	-67	-73	6
0.2000	1.838	1.819	0.010	7.353	0.027	-86	-92	6
0.2500	2.299	2.268	0.015	6.896	0.027	-101	-107	6
0.3000	2.760	2.722	0.019	6.439	0.023	-113	-119	6
0.3500	3.221	3.177	0.022	5.983	0.020	-123	-128	6
0.4000	3.684	3.638	0.023	5.526	0.016	-129	-135	6
0.4500	4.148	4.097	0.026	5.070	0.014	-133	-139	6
0.5000	4.613	4.564	0.025	4.613	0.011	-134	-139	6
0.5500	5.080	5.031	0.025	4.156	0.009	-132	-137	6
0.6000	5.548	5.502	0.023	3.699	0.007	-127	-133	6
0.6500	6.018	5.972	0.023	3.240	0.006	-120	-125	5
0.7000	6.489	6.453	0.018	2.781	0.004	-109	-115	6
0.7500	6.963	6.932	0.016	2.321	0.003	-97	-102	6
0.8000	7.438	7.414	0.012	1.859	0.002	-82	-87	5
0.8500	7.915	7.901	0.007	1.397	0.001	-64	-69	5
0.9000	8.394	8.394	0.000	0.933	0.000	-43	-48	5
0.9500	8.875	8.875	0.000	0.467	0.000	-23	-25	3
1.0000	9.358	9.358	0.000	0.000	0.000	0	0	0

6) ETILBENCENO + CICLOHEXANO

Como era esperable, este sistema presentó funciones de exceso con comportamientos similares a los encontrados en el TO + CX.

La dependencia del volumen molar de exceso con la concentración se puede observar en el Gráfico 5.3.9.c. El volumen molar de exceso es positivo y levemente asimétrico mostrando un máximo a $V_m^E = 0.526$ en una concentración de etilbenceno de $x_{cl} = 0.4400$.

El cuadrado del índice de refracción de exceso es negativo en todo el rango de concentraciones y muestra una curva experimental levemente asimétrica verificándose que el

extremo ($n_D^{2E} = -.0071$) coincide con el que se observa para el volumen molar de exceso ($x_{et} = .4470$). El exceso de permitividad a frecuencias altas se puede predecir, dentro de los errores experimentales, con las curvas calculadas aplicando el modelo de Onsager, usando los distintos tipos de cavidad. (ETCXi de Tablas 5.9.28 a 5.9.31).

Las hipótesis H1 y H2 dan valores calculados apenas mayores que los resultados experimentales. Al modificar el tamaño de la cavidad con el volumen molar, H3 y H4, el cálculo de la contribución de las interacciones no específicas cambia y resultan valores calculados menores que los experimentales, pero con las cuatro hipótesis quedan dentro de los errores de medición estimados. Para este sistema y para este rango de frecuencias, no hay modificaciones apreciables cuando se cambia la forma y el tamaño de la cavidad.

La permitividad experimental de exceso a frecuencias bajas, presenta un gráfico similar al obtenido a frecuencias altas. El mayor apartamiento respecto de la ideal ($\epsilon^E = -.0153$) se verifica en una concentración de etilbenceno $x_{et} = .4701$.

Los excesos teóricos a frecuencias bajas no muestran tan buena coincidencia con los resultados experimentales como la que se verifica para las frecuencias altas.

La observación de los excesos parciales demuestra que los excesos por empaquetamiento son negativos y su valor para cada concentración es el doble de los debidos a las interacciones no específicas. Estos últimos excesos parciales son también negativos y están compuestos por la variación de la polarizabilidad del ET en la mezcla, que es negativa y la del CX que es positiva pero menor que dichos excesos (Tablas 5.9.32: ETCXi4 y ETCXp4).

Los excesos calculados con H1, son un 22% menores que los experimentales en toda la curva, no quedando dentro del error. La utilización de H2 mejora la descripción y las diferencias se reducen al 12 % entre excesos calculados y experimentales. La consideración del volumen molar en la hipótesis H3 da excesos que se apartan en un 16 % de los experimentales, mejora la predicción lograda con H1 pero no con H2. En cambio, si se toma como exacto el valor de $\mu_{et} = .368$ D, H4 permite predecir los excesos sólo con una diferencia mínima del 7% , pero si se considera $\mu_{et} = .367$ D (que está dentro del error) para la zona cercana a la equimolar, los resultados son aceptables y todos quedan comprendidos dentro del error (Gráficos 5.9.11 y 5.9.12). De igual manera que para el TO+CX, el valor del momento dipolar calculado tiene una influencia fundamental en la descripción del sistema. El momento dipolar aparente del ET en esta solución, según las

tres primeras hipótesis debería ser más bajo que el del ET puro para que los cálculos teóricos coincidieran con los experimentales, como se puede apreciar en la Tabla 5.9.33. A pesar de que con H_4 y $\mu_{et} = .367D$ se logra un buen ajuste, no se debe descartar la posibilidad de la modificación del orden también en este sistema. Si así fuera, se podría esperar la presencia de dímeros de ET inducidos por la presencia de CX. Calcule la cantidad de dímeros que se necesitarían para ajustar la curva de exceso en permitividad a frecuencias bajas, manteniendo el valor de $\mu_{et} = .368 D$. En la Tabla 5.9.34 se puede observar que la cantidad de dímeros es muy baja, y se notaría cuando el CX está en una proporción comprendida entre el 25 % y el 75% .

El estudio de este sistema permite afirmar que los excesos dieléctricos sólo pueden explicarse cuando se calcula el campo de reacción sobre un elipsoide del tamaño del volumen parcial de cada componente en la mezcla.

TABLAS 5.9.28-31

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.28

x_1	ETCXi1						ETCXpl					
	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0615	-15	-7	0	-22	-23	-1	-15	-16	0	-31	-37	-6
0.1498	-31	-15	0	-46	-46	0	-31	-36	0	-67	-86	-19
0.2266	-40	-21	0	-61	-66	-5	-41	-49	0	-90	-115	-25
0.3616	-50	-25	0	-75	-76	-1	-52	-62	0	-114	-143	-29
0.4839	-51	-27	0	-78	-81	-3	-54	-65	0	-119	-153	-34
0.6279	-45	-24	0	-69	-72	-3	-49	-59	0	-108	-140	-32
0.7283	-37	-20	0	-57	-59	-2	-41	-48	0	-89	-115	-26
0.8391	-25	-14	0	-39	-36	3	-28	-32	0	-60	-75	-15
0.9548	-8	-4	0	-12	-14	-2	-9	-10	0	-19	-21	-2
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.29

ETCXi2							ETCXp2					
x_1	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0615	-15	-7	0	-22	-23	-1	-15	-20	0	-35	-37	-2
0.1498	-31	-15	0	-46	-46	0	-31	-44	0	-75	-86	-11
0.2266	-40	-20	0	-60	-66	-6	-41	-60	0	-101	-115	-14
0.3616	-50	-25	0	-75	-76	-1	-52	-76	0	-128	-143	-15
0.4839	-51	-26	0	-77	-81	-4	-54	-80	0	-134	-153	-19
0.6279	-45	-24	0	-69	-72	-3	-49	-73	0	-122	-140	-18
0.7283	-37	-20	0	-57	-59	-2	-41	-61	0	-102	-115	-13
0.8391	-25	-13	0	-38	-36	2	-28	-41	0	-69	-75	-6
0.9548	-8	-4	0	-12	-14	-2	-9	-13	0	-22	-21	1
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

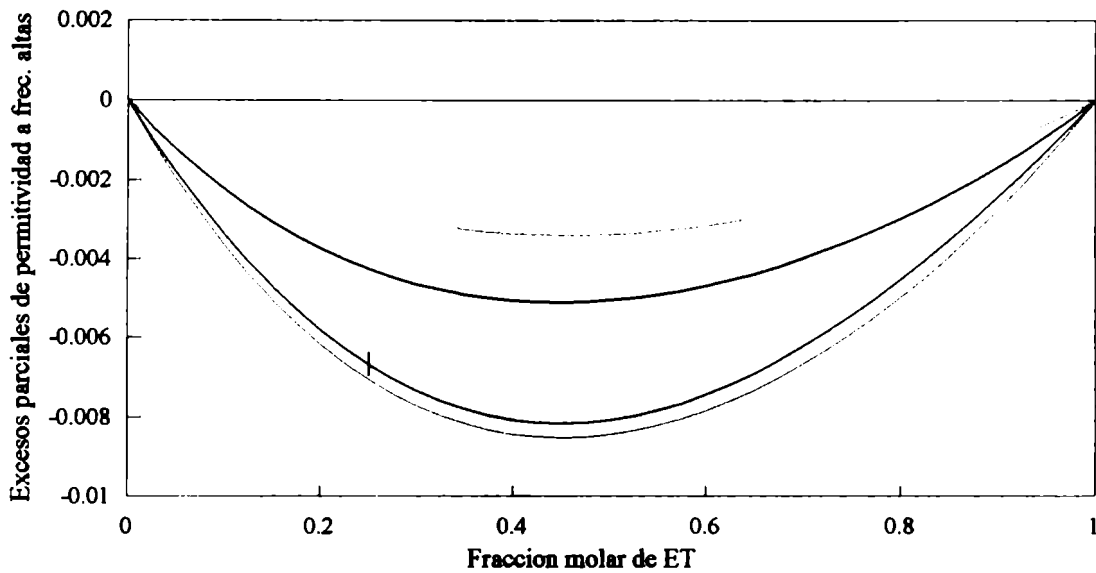
TABLAS 5.9.30

ETCXi3							ETCXp3					
x_1	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0615	-15	-9	0	-24	-23	1	-15	-20	0	-35	-37	-2
0.1498	-31	-20	0	-51	-46	5	-31	-43	0	-74	-86	-12
0.2266	-40	-28	0	-68	-66	2	-41	-57	0	-98	-115	-17
0.3616	-50	-33	0	-83	-76	7	-52	-71	0	-123	-143	-20
0.4839	-51	-35	0	-86	-81	5	-54	-74	0	-128	-153	-25
0.6279	-45	-31	0	-76	-72	4	-49	-66	0	-115	-140	-25
0.7283	-37	-26	0	-63	-59	4	-41	-55	0	-96	-115	-19
0.8391	-25	-17	0	-42	-36	6	-28	-36	0	-64	-75	-11
0.9548	-8	-5	0	-13	-14	-1	-9	-11	0	-20	-21	-1
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABLAS 5.9.31

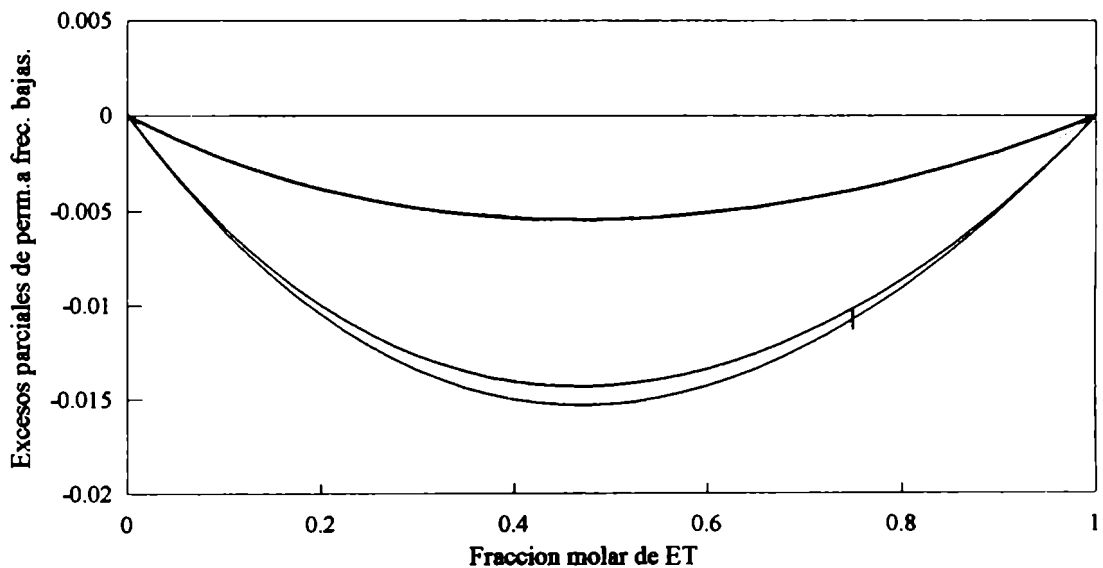
ETCXi4							ETCXp4					
x_1	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal*} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0615	-15	-9	0	-24	-23	1	-15	-23	0	-38	-37	1
0.1498	-31	-19	0	-50	-46	4	-31	-50	0	-81	-86	-5
0.2266	-40	-27	0	-67	-66	1	-41	-67	0	-108	-115	-7
0.3616	-50	-32	0	-82	-76	6	-52	-85	0	-137	-143	-6
0.4839	-51	-34	0	-85	-81	4	-54	-89	0	-143	-153	-10
0.6279	-45	-31	0	-76	-72	4	-49	-81	0	-130	-140	-10
0.7283	-37	-26	0	-63	-59	4	-41	-67	0	-108	-115	-7
0.8391	-25	-17	0	-42	-36	6	-28	-45	0	-73	-75	-2
0.9548	-8	-5	0	-13	-14	-1	-9	-14	0	-23	-21	2
1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

GRAFICO 5.9.11: ETCXi4
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS



- Exceso parcial de volumen.
- Exceso parcial por interacciones NE.
- Permittividad de exceso a frec altas calculada.
- Permittividad de exceso a frec altas experiment

GRAFICO 5.9.12: ETCXp4
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



- Exceso parcial de volumen.
- Exceso parcial por interacciones NE.
- Permittividad de exceso calculada.
- Permittividad de exceso experimental.

TABLAS 5.9.32

Valores indicativos de las contribuciones de cada componente, al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas.

ETCXi4					ETCXp4			
x_1	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
1.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0
0.9000	-35.4	24.2	-11	-21	-73.4	43.9	-29	-50
0.8000	-64.1	44.0	-20	-39	-133.2	80.0	-53	-91
0.7000	-85.7	58.8	-27	-54	-178.6	107.4	-71	-122
0.6000	-99.9	68.4	-32	-65	-208.7	125.6	-83	-143
0.5000	-106.3	72.4	-34	-70	-222.4	133.9	-88	-153
0.4000	-104.3	70.7	-34	-70	-218.6	131.5	-87	-150
0.3000	-93.5	62.9	-31	-64	-196.1	117.8	-78	-134
0.2000	-73.1	48.7	-24	-51	-153.4	91.9	-61	-105
0.1000	-42.2	27.8	-14	-30	-88.6	52.9	-36	-60
0.0000	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0

TABLAS 5.9.33

Momentos dipolares aparentes del ET en el sistema binario.

ETCXp4							
x_{et}	$\mu_{ap et}$ [D]	x_{et}	$\mu_{ap et}$ [D]	x_{et}	$\mu_{ap et}$ [D]	x_{et}	$\mu_{ap et}$ [D]
0.0000		0.2500	0.368	0.5000	0.367	0.7500	0.368
0.0500	0.368	0.3000	0.368	0.5500	0.367	0.8000	0.368
0.1000	0.368	0.3500	0.368	0.6000	0.368	0.8500	0.368
0.1500	0.368	0.4000	0.367	0.6500	0.368	0.9000	0.368
0.2000	0.368	0.4500	0.367	0.7000	0.368	0.9500	0.368
						1.000	0.368

TABLAS 5.9.34

Número de monómeros iniciales de cada componente ($N_{\alpha_1}^0, N_{\alpha_1}^0$); número de monómeros de cada componente (N_{α_1} y N_{α_1}) en solución, número de dímeros de ET (N_{α_2}) formados en el sistema. K_{α_2} : constante de equilibrio de formación de dímeros.

ETCXp4								
x_{et}	$N_{\alpha_1}^0 * 10^3 * N_{av}$ [Número de partículas/cm ³]	$N_{\alpha_1} * 10^3 * N_{av}$ [Número de partículas/cm ³]	$N_{\alpha_2} * 10^3 * N_{av}$ [Número de partículas/cm ³]	$N_{\alpha_1}^0 = N_{\alpha_1}$ *10 ³ *N _{av} [Número de partículas/cm ³]	K_{α_2}	ϵ_{cal}^E	ϵ_{exp}^E	Dif.
0	0.000	0.000	0.000	9.195	0.000	0	0	0
0.0500	0.456	0.456	0.000	8.668	0.000	-31	-32	1
0.1000	0.906	0.906	0.000	8.150	0.000	-58	-60	2

TABLAS 5.9.34: Continuación.

x_{et}	$N_{\alpha_1}^o * 10^3 * N_{av}$ [Número de partículas/cm ³]	$N_{et_1} * 10^3 * N_{av}$ [Número de partículas/cm ³]	$N_{et_2} * 10^3 * N_{av}$ [Número de partículas/cm ³]	$N_{\alpha_1}^o = N_{\alpha_1} * 10^3 * N_{av}$ [Número de partículas/cm ³]	$K_{x_{2et}}$	ϵ^E_{cal}	ϵ^E_{exp}	Dif.
0.1500	1.349	1.349	0.000	7.642	0.000	-81	-84	3
0.2000	1.786	1.786	0.000	7.142	0.000	-98	-105	7
0.2500	2.217	2.214	0.001	6.650	0.002	-115	-121	6
0.3000	2.642	2.633	0.005	6.165	0.006	-128	-134	6
0.3500	3.063	3.046	0.008	5.688	0.008	-138	-144	6
0.4000	3.478	3.459	0.010	5.217	0.007	-144	-150	6
0.4500	3.888	3.864	0.012	4.753	0.007	-147	-153	5
0.5000	4.294	4.269	0.013	4.294	0.006	-147	-153	5
0.5500	4.695	4.675	0.010	3.842	0.004	-143	-149	6
0.6000	5.092	5.074	0.009	3.395	0.003	-137	-143	6
0.6500	5.485	5.471	0.007	2.953	0.002	-128	-134	6
0.7000	5.873	5.865	0.004	2.517	0.001	-117	-122	5
0.7500	6.258	6.258	0.000	2.086	0.000	-102	-108	6
0.8000	6.638	6.638	0.000	1.660	0.000	-86	-91	4
0.8500	7.015	7.015	0.000	1.238	0.000	-69	-71	3
0.9000	7.388	7.388	0.000	0.821	0.000	-48	-50	2
0.9500	7.758	7.758	0.000	0.408	0.000	-25	-26	0
1.0000	8.125	8.125	0.000	0.000	0.000	0	0	0

En la Tabla 5.9.35, que se adjunta a continuación, se muestra en qué valores de concentración se alcanzan los valores extremos (máximos o mínimos), para todas las funciones de exceso.

TABLA 5.9.35

Valores extremos de las funciones de exceso y su correspondiente concentración.

Sistema	x	ϵ^E	x	n_D^{2E}	x	V_m^E [cm ³ /mol]
TCCX	.5000	-.0043	.5000	-.0026	.4620	.187
TOET	.5000	.0004	.5000	.0001	.5000	.002
TCTO	.5000	.0082	.5000	.0052	.5000	-.042
TCET	.5281	.0060	.5000	.0027	.6442	-.033
TOCX	.4891	-.0140	.4654	-.0098	.4470	.577
ETCX	.4701	-.0153	.4493	-.0071	.4400	.526

Es interesante notar que para ambas frecuencias, en los tres sistemas estudiados, la polarizabilidad efectiva de las moléculas de CX en la solución, calculada con las distintas aproximaciones, aumenta con respecto a la que muestra en el estado puro. Cuando se mezclan con tolueno o etilbenceno el cambio que se produce es el doble que el observado cuando el sistema se forma con tetracloruro de carbono.

En el tetracloruro de carbono se manifiesta un aumento en la polarizabilidad efectiva cuando se lo mezcla con tolueno o etilbenceno pero se ve una disminución cuando está en presencia de CX.

Las polarizabilidades efectivas del tolueno y del etilbenceno, tanto a frecuencias ópticas como a frecuencias bajas disminuyen en solución con CX o TC, siendo mayor la disminución al aplicar la hipótesis H4. Cuando aquellas moléculas forman el sistema TO + ET, el cambio en sus polarizabilidades efectivas a frecuencias ópticas está dentro del error experimental mientras que a frecuencias bajas muestra un leve aumento en el TO y una disminución del mismo orden en el ET.

El aumento o disminución en la polarizabilidad efectiva descrita con las hipótesis H1 o H2 está asociado con las siguientes causas :

- a) un aumento o disminución en la cantidad de moléculas por unidad de volumen que aportan momento dipolar, con respecto a las que lo hacen en el componente puro, y que se origina en la expansión o contracción del volumen de mezclas.
- b) la dependencia de la polarizabilidad efectiva de la permitividad de la solución.

En las hipótesis H3 y H4 el cambio puede obedecer, además de a las causas a) y b) enunciadas, a un aumento o disminución en las dimensiones de la cavidad que agrandan o disminuyen la polarizabilidad efectiva calculada, y también los valores del momento dipolar inducido.

La hipótesis H4, que es la más completa porque tiene en cuenta la forma y el tamaño de la cavidad que contiene a la molécula, sirvió para predecir correctamente los excesos dieléctricos en los sistemas estudiados, exceptuando el TO + CX.

SISTEMAS TERNARIOS

Para interpretar los resultados experimentales de los sistemas ternarios supuse que no se forman nuevas especies en la solución (ver página 122).

Además para poder analizar las contribuciones parciales hice cortes en el triángulo de representación de las concentraciones de tal forma que resultaron unidos cada vértice del triángulo con el punto medio del lado opuesto (Capítulo 3, Figura 3.2), dando lugar a tres cortes identificados con los componentes cuyas concentraciones se mantienen iguales; así el corte 12 se obtiene cuando $x_1=x_2$, el 13 cuando $x_1=x_3$ y el 23 cuando $x_2=x_3$.

Elegí esos cortes porque los máximos excesos dieléctricos se verifican en concentraciones cercanas a .5000, para todas las mezclas binarias a ambas frecuencias, y además la observación de los gráficos en tres dimensiones para los diferentes excesos demostró que los mayores apartamientos se manifestaban aproximadamente en la zona equimolar de la mezcla ternaria.

1) TETRACLORURO DE CARBONO + TOLUENO + CICLOHEXANO

Las permitividades de exceso a frecuencias altas y bajas de los sistemas binarios TC + CX y TO + CX son negativas, en cambio la solución TC + TO exhibe excesos positivos. Para el sistema ternario TC + TO + CX ambos excesos son negativos cuando se verifica que $x_{CX} < .1000$ y $x_{TC} > .4500$, a concentraciones diferentes predominan las interacciones existentes en el sistema binario TC + TO y los excesos toman valores positivos.

Los volúmenes de exceso son positivos y grandes para TC + CX y TO + CX y negativos y chicos para TC + TO. En la mezcla ternaria el volumen de exceso es positivo para las fracciones molares de CX superiores .0300 y negativo para las restantes.

CORTE 12

La permitividad de exceso total a frecuencias ópticas para este sistema es negativa a concentraciones ricas en ciclohexano, y se vuelve positiva cuando su fracción molar es menor que el 10%.

Al usar las hipótesis H1 y H2 resulta que para la totalidad del corte 12 el exceso calculado a frecuencias altas y bajas, se aparta del experimental para todas las

concentraciones de ciclohexano (Tablas 5.9.36: TCTOCXi112 y TCTOCXp112 y 5.9.37: TCTOCXi212 y TCTOCXp212).

Con la hipótesis H3 y H4, los excesos calculados ambas frecuencias, muestran apartamientos de los valores experimentales sólo a bajas concentraciones de ciclohexano. Indicando que la consideración del volumen molar parcial, para elegir el radio de la cavidad, sirve para mejorar la aproximación. (Tablas 5.9.37: TCTOCXi312 y TCTOCXp312 y 5.9.38: TCTOCXi412 y TCTOCXp412).

La polarizabilidad efectiva del CX en el sistema ternario es mayor, a todas las concentraciones, que la que presenta en estado puro y su contribución al término de las interacciones no específicas es positiva en toda la curva. El tolueno también muestra en todo el corte una polarizabilidad efectiva menor que la del puro. La polarizabilidad efectiva del TC presenta valores negativos en la zona rica en CX y cuando la proporción de éste es menor que un 33% se vuelve positiva y predomina la tendencia observada en la mezcla binaria (Tablas 5.9.40: TCTOCXi412 y TCTOCXp412).

La permitividad de exceso a frecuencias bajas presenta un comportamiento similar al de frecuencias altas. Los cálculos realizados con las hipótesis H1 y H2 dan resultados que se apartan de los experimentales en todo el rango de concentraciones de CX, con la hipótesis H3 no se predicen los valores experimentales a partir de concentraciones de CX menores al 60%.

La utilización de la hipótesis H4 en cambio no las ajusta a partir de concentraciones menores que 24%.

La polarizabilidad del TC en la mezcla se mantiene menor que la del puro para concentraciones de CX mayores que el 25% , mientras que a concentraciones menores la polarizabilidad efectiva del TC en la mezcla es mayor que en el estado puro y el cambio que se produce es más grande. Las contribuciones debidas a cambios en las polarizabilidades efectivas tanto del TO como del CX son del mismo orden pero de signos opuestos, con valores que en módulo duplican y hasta triplican las variaciones observadas para el TC en la zona de fracción molar de $CX > 30\%$, dejando de tener valores similares cuando la proporción de CX disminuye. Se observa que la contribución total de

GRAFICO 5.9.13: TCTOCXi412
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS

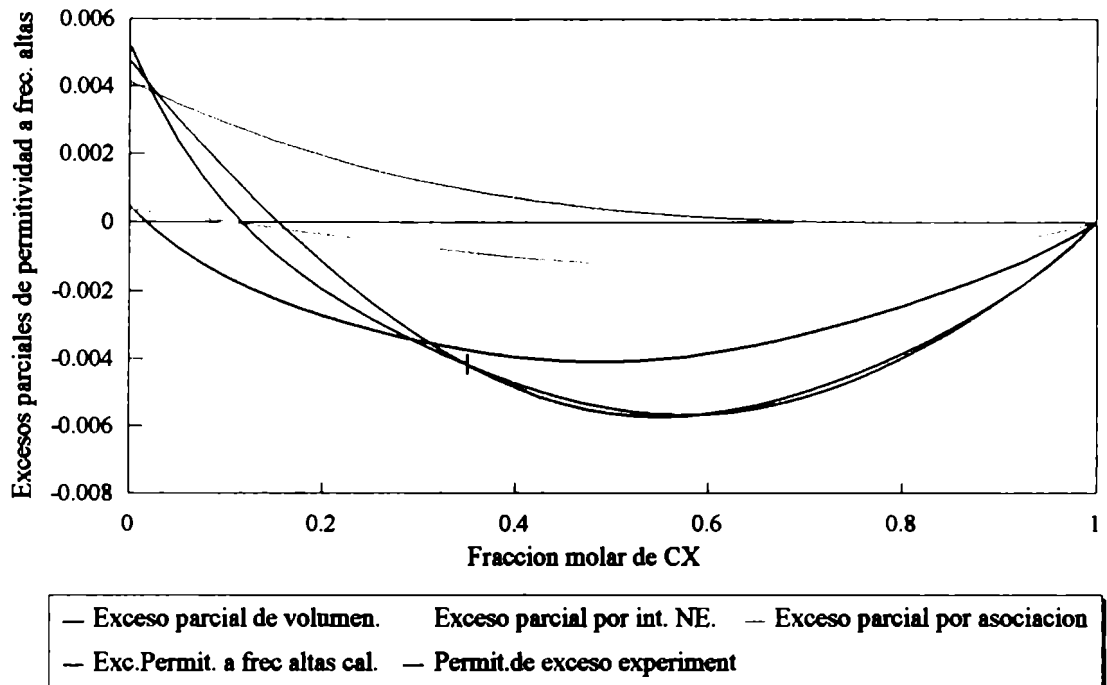
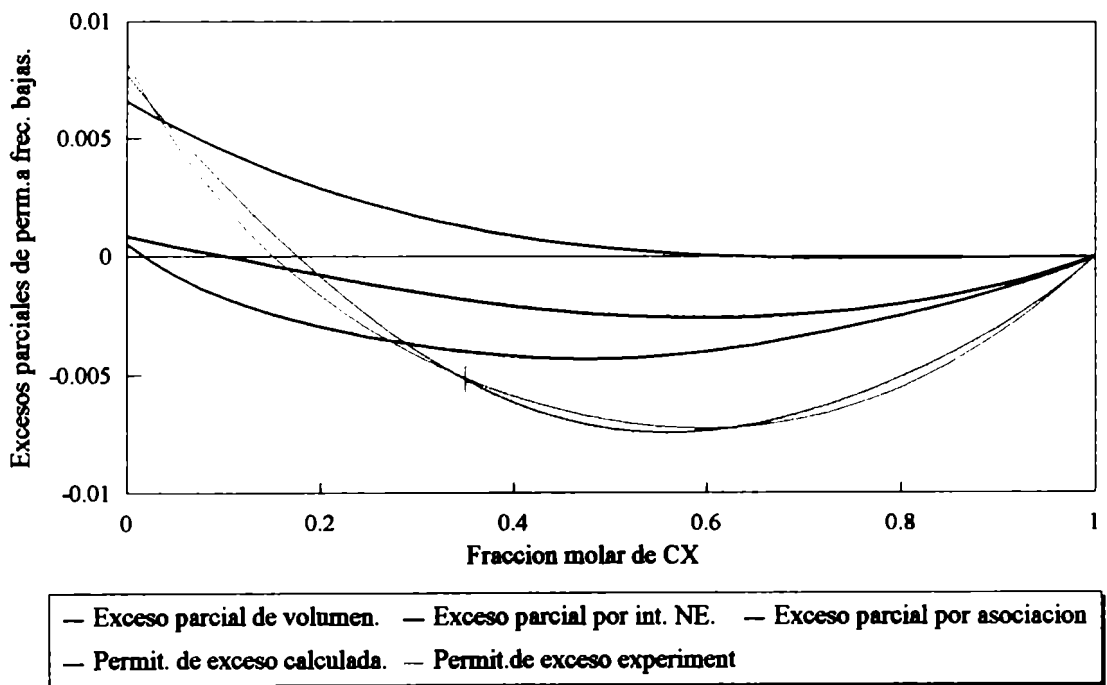


GRAFICO 5.9.14: TCTOCXp412
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



las interacciones no específicas coincide en magnitud y signo con el comportamiento del TC.

El exceso debido al empaquetamiento es negativo en todo el corte. El exceso en permitividad originado en las interacciones no específicas totales es negativo mientras la proporción de CX es mayor que el 10% y muy poco positivos cuando es menor. La contribución por asociación es positiva en toda la curva.

La representación gráfica de los excesos a ambas frecuencias para el corte 12 se puede apreciar en los Gráficos 5.9.13 y 5.9.14.

Es interesante notar cómo la presencia de CX altera el comportamiento del TC + TO probablemente cambiando la proporción de moléculas de TC y TO que se asocian.

TABLAS 5.9.36-39

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.36

TCTOCXi112								TCTOCXp112					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-14	-6	0	-20	-23	-3	-14	-13	0	-27	-32	-5
0.1000	0.1000	-24	-10	0	-34	-40	-6	-25	-20	0	-45	-55	-10
0.1500	0.1500	-33	-11	1	-43	-52	-9	-33	-24	0	-57	-68	-11
0.2000	0.2000	-38	-13	2	-49	-57	-8	-40	-24	1	-63	-72	-9
0.2500	0.2500	-41	-11	4	-48	-55	-7	-43	-23	5	-61	-69	-8
0.3000	0.3000	-39	-10	8	-41	-47	-6	-42	-19	11	-50	-59	-9
0.3500	0.3500	-35	-6	13	-28	-35	-7	-37	-14	20	-31	-42	-11
0.4000	0.4000	-27	-3	20	-10	-19	-9	-29	-7	32	-4	-17	-13
0.4500	0.4500	-16	0	30	14	5	-9	-17	1	49	33	21	-12
0.5000	0.5000	5	4	43	52	52	0	5	11	71	87	82	-5

TABLAS 5.9.37

TCTOCXi212								TCTOCXp212					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-14	-6	0	-20	-23	-3	-14	-13	0	-27	-32	-5

TABLAS 5.9.37: Continuación.

x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.1000	0.1000	-24	-10	0	-34	-40	-6	-25	-19	-1	-45	-55	-10
0.1500	0.1500	-33	-11	1	-43	-52	-9	-33	-25	0	-58	-68	-10
0.2000	0.2000	-38	-12	2	-48	-57	-9	-40	-25	1	-64	-72	-8
0.2500	0.2500	-41	-10	4	-47	-55	-8	-43	-23	4	-62	-69	-7
0.3000	0.3000	-39	-10	8	-41	-47	-6	-42	-19	9	-52	-59	-7
0.3500	0.3500	-35	-6	13	-28	-35	-7	-37	-14	18	-33	-42	-9
0.4000	0.4000	-27	-3	20	-10	-19	-9	-29	-8	30	-7	-17	-10
0.4500	0.4500	-16	0	30	14	5	-9	-17	0	46	29	21	-8
0.5000	0.5000	5	4	43	52	52	0	5	10	67	82	82	0

TABLAS 5.9.38

TCTOCXi312								TCTOCXp312					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-14	-9	0	-23	-23	0	-14	-17	0	-31	-32	-1
0.1000	0.1000	-24	-15	0	-39	-40	-1	-25	-28	-1	-54	-55	-1
0.1500	0.1500	-33	-17	0	-50	-52	-2	-33	-36	0	-69	-68	1
0.2000	0.2000	-38	-21	2	-57	-57	0	-40	-39	1	-78	-72	6
0.2500	0.2500	-41	-20	4	-57	-55	2	-43	-38	4	-77	-69	8
0.3000	0.3000	-39	-17	7	-49	-47	2	-42	-33	9	-66	-59	7
0.3500	0.3500	-35	-11	12	-34	-35	-1	-37	-25	18	-44	-42	2
0.4000	0.4000	-27	-5	20	-12	-19	-7	-29	-12	30	-11	-17	-6
0.4500	0.4500	-16	2	29	15	5	-10	-17	0	46	29	21	-8
0.5000	0.5000	5	1	41	47	52	5	5	3	68	76	82	6

TABLAS 5.9.39

TCTOCXi412								TCTOCXp412					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-14	-9	0	-23	-23	0	-14	-16	0	-30	-32	-2
0.1000	0.1000	-24	-14	0	-38	-40	-2	-25	-25	-1	-51	-55	-4
0.1500	0.1500	-33	-17	0	-50	-52	-2	-33	-32	0	-65	-68	-3
0.2000	0.2000	-38	-20	2	-56	-57	-1	-40	-34	1	-73	-72	1
0.2500	0.2500	-41	-19	4	-56	-55	1	-43	-32	3	-72	-69	3
0.3000	0.3000	-39	-17	7	-49	-47	2	-42	-28	9	-61	-59	2
0.3500	0.3500	-35	-10	12	-33	-35	-2	-37	-20	17	-40	-42	-2
0.4000	0.4000	-27	-5	20	-12	-19	-7	-29	-8	29	-8	-17	-9
0.4500	0.4500	-16	2	29	15	5	-10	-17	2	45	30	21	-9
0.5000	0.5000	5	1	41	47	52	5	5	5	66	76	82	6

TABLAS 5.9.40

Contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas calculadas con H4 para el corte 12.

TCTOCXi412							TCTOCXp412				
x_1	x_2	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
0.0000	0.0000	0.0	0.0	0	0	0	0.0	0.0	0.0	0	0
0.0500	0.0500	-7.2	-19.5	18.3	-8	-23	-16.6	-34.9	36.5	-15	-33
0.1000	0.1000	-11.9	-35.7	33.7	-14	-40	-28.0	-63.2	66.2	-25	-55
0.1500	0.1500	-14.0	-48.9	45.3	-18	-52	-34.2	-85.1	88.0	-31	-68
0.2000	0.2000	-13.5	-58.6	52.8	-19	-57	-35.3	-100.6	102.2	-34	-73
0.2500	0.2500	-10.5	-64.4	56.1	-19	-55	-31.3	-109.1	107.8	-33	-69
0.3000	0.3000	-4.9	-66.1	55.0	-16	-47	-22.4	-110.3	105.0	-28	-59
0.3500	0.3500	3.1	-63.4	49.5	-11	-35	-8.6	-104.0	93.5	-19	-42
0.4000	0.4000	13.6	-56.6	38.8	-4	-20	9.8	-90.6	72.5	-8	-17
0.4500	0.4500	26.3	-47.0	22.1	1	5	32.5	-71.7	41.2	2	22
0.5000	0.5000	39.8	-38.1	0.0	2	52	57.6	-52.0	0.0	6	82

CORTE 13

En este corte se ve que la permitividad de exceso a frecuencias altas es negativa a todas las concentraciones y los resultados teóricos calculados con las hipótesis H1 y H2 (Tablas 5.9.41: TCTOCXi113 y 5.9.42: TCTOCXi213) se alejan poco de los valores experimentales para $.1250 < x_{cX} < .3000$, mientras que los cálculos realizados con las hipótesis H3 y H4 tampoco coinciden totalmente con los valores medidos para todas las fracciones molares de CX (Tablas 5.9.43: TCTOCXi313 y 5.9.44: TCTOCXi413), pero tampoco se empeoran (Gráficos 5.9.15 y 5.9.16).

La permitividad de exceso a frecuencias bajas es negativa en todo el corte. Usando la hipótesis H1 (Tabla 5.9.41: TCTOCXp113) no se pueden anticipar todos los valores de la curva experimental. Con la hipótesis H2 (Tabla 5.9.42: TCTOCXp213) se obtienen valores que se apartan de los experimentales en $.2000 < x_{cX} < .3500$. La utilización de la hipótesis H3 (Tabla 5.9.43: TCTOCXp313) brinda una aceptable predicción de la mezcla ternaria, excepto para algunas zonas $.4000 < x_{cX} < .5000$ en donde el valor calculado es menor que el experimental. La hipótesis H4 (Tabla 5.9.44: TCTOCXp413) permite adelantar casi completamente los excesos medidos, exceptuando nuevamente la zona de

concentraciones de CX mayores que .4500 en donde prevalece el comportamiento de la mezcla binaria TO+CX .

A ambas frecuencias los excesos parciales, relacionados directamente con el volumen molar de exceso son negativos en todo este corte, mientras que los debidos a interacciones no específicas son negativos para fracciones molares de CX mayores que .2000. Los excesos por asociaciones, se mantienen positivos, dejando de tener influencia para concentraciones de CX > .5000. En este corte predominan las contribuciones debidas al empaquetamiento y a la variación de polarizabilidad frente a las producidas por asociaciones.

Los excesos parciales debidos a las interacciones no específicas (Tablas 5.9.45: TCTOCXi413 y 5.9.44: TCTOCXp413) son negativos. Indican que la polarizabilidad efectiva de TC en la solución a ambas frecuencias, es mayor que la del puro, cuando su proporción en la mezcla es mayor que .3000, contribuyendo positivamente a este exceso parcial. Si es menor la contribución es negativa. Tanto el TO como el CX hacen contribuciones opuestas: negativa el TO y positiva el CX.

TABLAS 5.9.41-44

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.41

TCTOCXi113								TCTOCXp113					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	-3	3	4	4	1	-3	-3	1	7	5	5	0
0.8000	0.1000	-5	3	8	6	-3	-9	-6	1	13	8	5	-3
0.7000	0.1500	-10	3	10	3	-8	-11	-11	0	16	5	0	-5
0.6000	0.2000	-17	2	12	-3	-14	-11	-18	-4	18	-4	-10	-6
0.5000	0.2500	-24	-2	13	-13	-22	-9	-26	-9	18	-17	-22	-5
0.4000	0.3000	-32	-4	12	-24	-32	-8	-34	-15	17	-32	-37	-5
0.3000	0.3500	-39	-8	10	-37	-44	-7	-42	-23	14	-51	-54	-3
0.2000	0.4000	-46	-15	8	-53	-59	-6	-49	-34	10	-73	-74	-1
0.1000	0.4500	-53	-21	4	-70	-76	-6	-56	-47	5	-98	-101	-3
0.0000	0.5000	-59	-29	0	-88	-98	-10	-63	-62	0	-125	-139	-14

GRAFICO 5.9.15: TCTOCXi413
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS

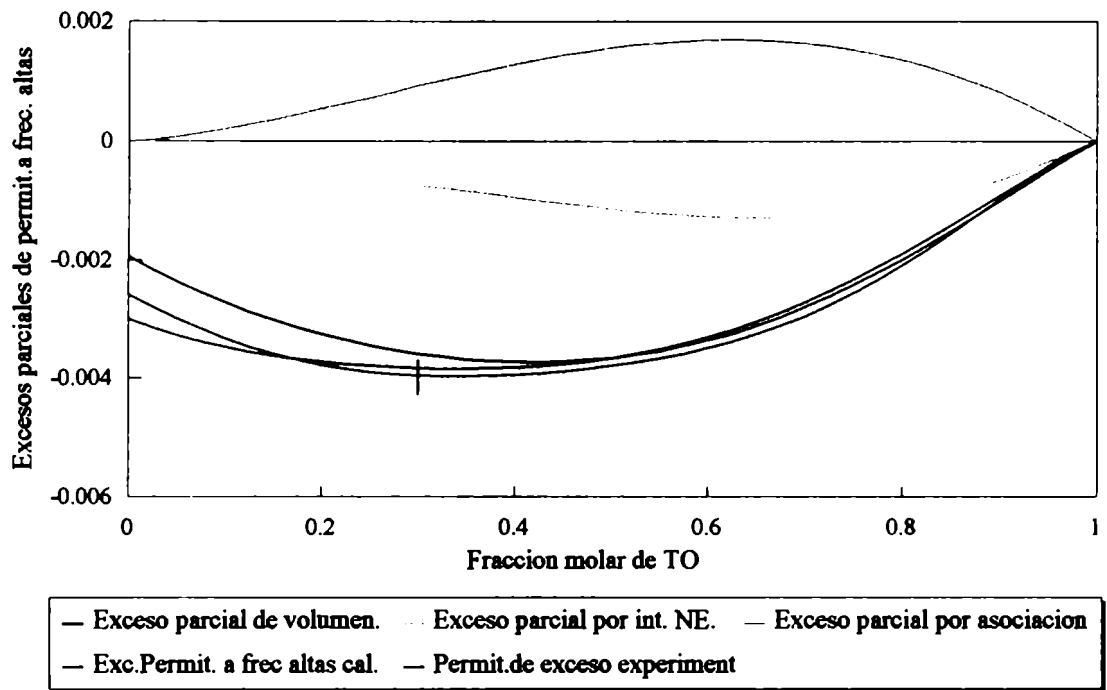
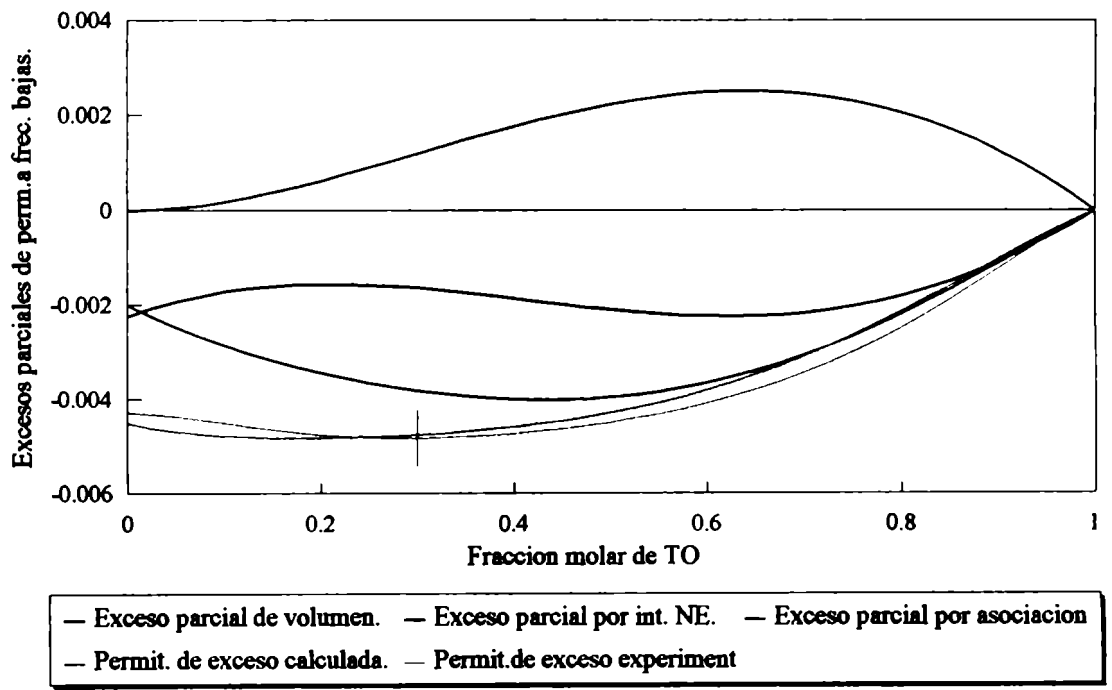


GRAFICO 5.9.16: TCTOCXp413
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



TABLAS 5.9.42

TCTOCXi213								TCTOCXp213					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	-3	3	4	4	1	-3	-3	2	7	6	5	-1
0.8000	0.1000	-5	3	8	6	-3	-9	-6	2	12	8	5	-3
0.7000	0.1500	-10	3	10	3	-8	-11	-11	1	16	6	0	-6
0.6000	0.2000	-17	2	12	-3	-14	-11	-18	-1	17	-2	-10	-8
0.5000	0.2500	-24	-2	13	-13	-22	-9	-26	-6	18	-14	-22	-8
0.4000	0.3000	-32	-4	12	-24	-32	-8	-34	-11	16	-29	-37	-8
0.3000	0.3500	-39	-8	10	-37	-44	-7	-42	-18	13	-47	-54	-7
0.2000	0.4000	-46	-14	8	-52	-59	-7	-49	-29	10	-68	-74	-6
0.1000	0.4500	-53	-21	4	-70	-76	-6	-56	-41	5	-92	-101	-9
0.0000	0.5000	-59	-29	0	-88	-98	-10	-63	-54	0	-117	-139	-22

TABLAS 5.9.43

TCTOCXi313								TCTOCXp313					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	-3	3	4	4	1	-3	-3	1	7	5	5	0
0.8000	0.1000	-5	4	7	6	-3	-9	-6	2	12	8	5	-3
0.7000	0.1500	-10	3	10	3	-8	-11	-11	-1	16	4	0	-4
0.6000	0.2000	-17	1	12	-4	-14	-10	-18	-5	18	-5	-10	-5
0.5000	0.2500	-24	-3	12	-15	-22	-7	-26	-10	18	-18	-22	-4
0.4000	0.3000	-32	-7	11	-28	-32	-4	-34	-18	16	-36	-37	-1
0.3000	0.3500	-39	-15	10	-44	-44	0	-42	-30	13	-59	-54	5
0.2000	0.4000	-46	-25	7	-64	-59	5	-49	-47	10	-86	-74	12
0.1000	0.4500	-53	-35	4	-84	-76	8	-56	-63	5	-114	-101	13
0.0000	0.5000	-59	-39	0	-98	-98	0	-63	-72	0	-135	-139	-4

TABLAS 5.9.44

TCTOCXi413								TCTOCXp413					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	-3	3	4	4	1	-3	-3	2	7	6	5	-1
0.8000	0.1000	-5	4	7	6	-3	-9	-6	3	12	9	5	-4
0.7000	0.1500	-10	3	10	3	-8	-11	-11	1	15	5	0	-5
0.6000	0.2000	-17	1	12	-4	-14	-10	-18	-2	17	-3	-10	-7
0.5000	0.2500	-24	-2	12	-14	-22	-8	-26	-7	17	-16	-22	-6
0.4000	0.3000	-32	-7	12	-27	-32	-5	-34	-15	16	-33	-37	-4
0.3000	0.3500	-39	-15	10	-44	-44	0	-42	-25	13	-54	-54	0
0.2000	0.4000	-46	-24	7	-63	-59	4	-49	-40	9	-80	-74	6
0.1000	0.4500	-53	-34	4	-83	-76	7	-56	-55	5	-106	-101	5
0.0000	0.5000	-59	-38	0	-97	-98	-1	-63	-64	0	-127	-139	-12

TABLAS 5.9.45

Contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas calculadas con H4 para el corte 13.

TCTOCXi413							TCTOCXp413				
x_1	x_2	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
0.0000	1.0000	0.0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0.0	0	0
0.0500	0.9000	5.1	-37.6	14.1	-18	-10	7.1	-43.6	24.6	-12	-12
0.1000	0.8000	8.6	-63.0	26.0	-28	-21	11.5	-77.7	46.0	-20	-25
0.1500	0.7000	10.5	-77.8	35.7	-32	-30	13.1	-102.0	64.0	-25	-35
0.2000	0.6000	10.6	-84.6	43.2	-31	-35	11.4	-116.4	78.5	-26	-41
0.2500	0.5000	8.6	-85.7	48.3	-29	-38	5.8	-120.8	89.3	-26	-45
0.3000	0.4000	4.1	-81.7	50.8	-27	-40	-4.1	-115.3	96.1	-23	-48
0.3500	0.3000	-3.4	-72.1	50.8	-25	-40	-19.5	-100.3	98.9	-21	-48
0.4000	0.2000	-14.3	-55.7	48.4	-22	-38	-41.1	-76.0	97.4	-20	-48
0.4500	0.1000	-28.8	-31.6	43.6	-17	-33	-69.9	-42.5	91.6	-21	-45
0.5000	0.0000	-47.0	0.0	36.4	-11	-26	-106.2	0.0	81.1	-25	-43

CORTE 23

La predicción de la permitividad de exceso a frecuencias altas según las hipótesis H1 y H2 no es buena para fracciones molares de CX comprendidas entre .1500 y .3500 (Tablas 5.9.46: TCTOCXi123 y 5.947:TCTOCXi223). Los cálculos realizados con H3 y H4 muestran que coinciden con los experimentales y se mantienen por encima de ellos (Tablas 5.9.48: TCTOCXi323 y 5.949: TCTOCXi423 y Gráficos 5.9.17 y 5.9.18)

La permitividad de exceso calculada con las hipótesis H1, H3 y H4 a frecuencias bajas (Tablas 5.9.46: TCTOCXp123; 5.948: TCTOCXp323; 5.9.49: TCTOCXp423) anticipa correctamente los valores experimentales, no así la hipótesis H2 (Tablas 5.947: TCTOCXp223).

En este corte, la proporción de CX siempre se mantiene menor que .3333 por lo tanto no se manifiesta la influencia de la mezcla binaria TO+CX.

La permitividad de exceso experimental a frecuencias altas es negativa y del mismo orden que la que se obtiene a frecuencias bajas.

GRAFICO 5.9.17: TCTOCXi423
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS

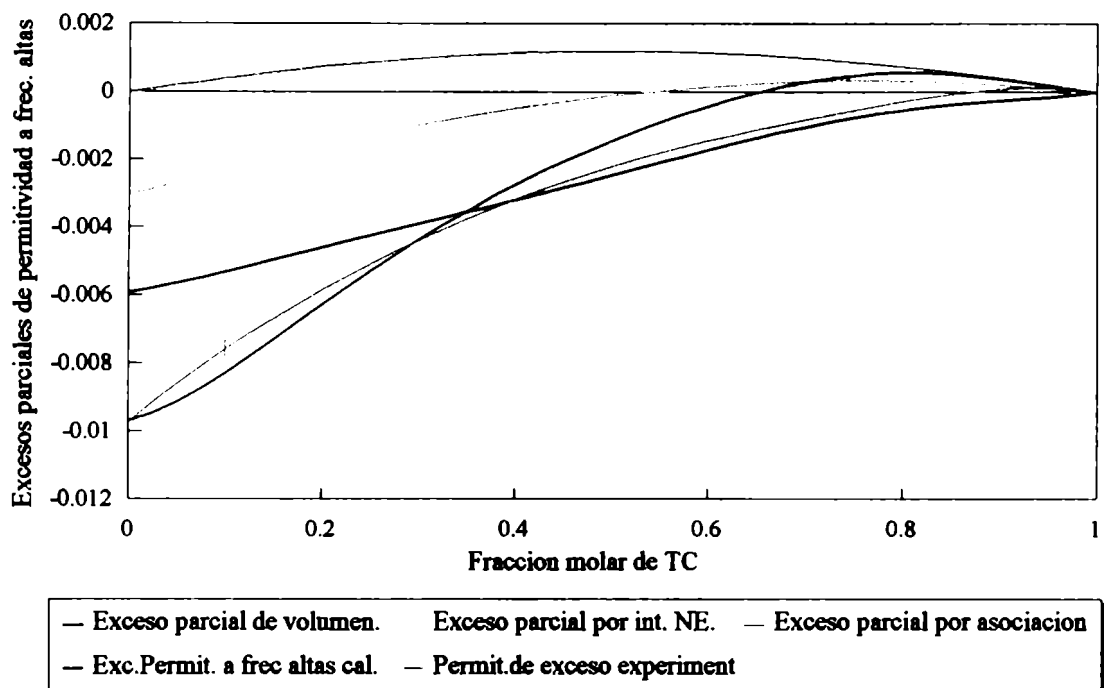
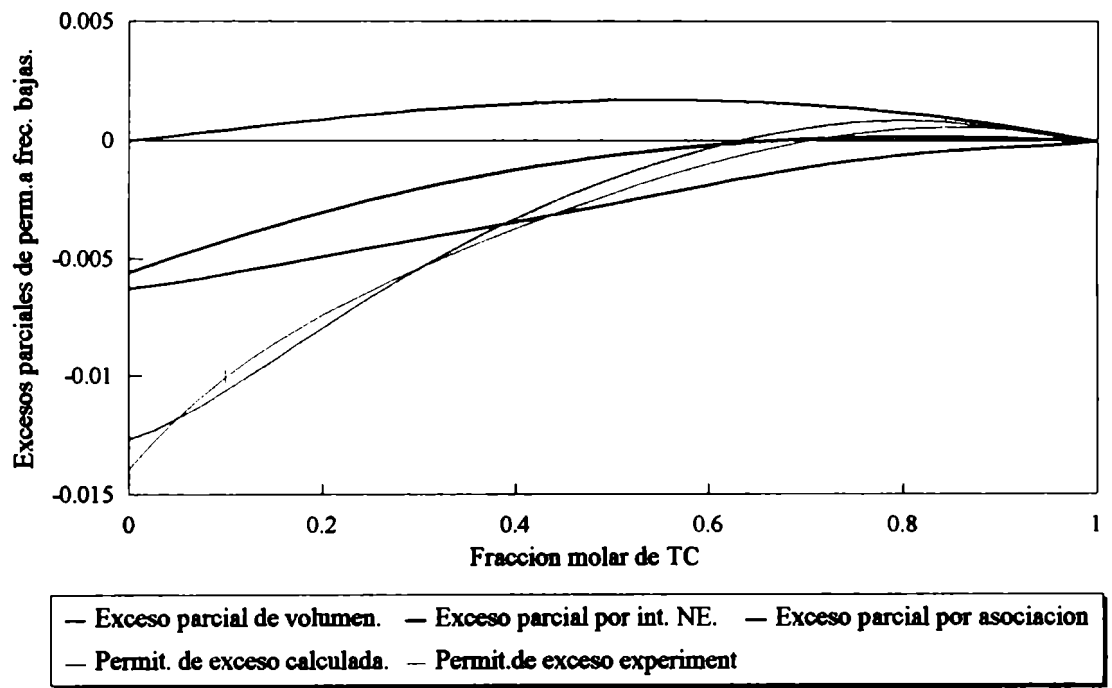


GRAFICO 5.9.18: TCTOCXp423
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



El análisis de los excesos parciales indica que la variación de momento medio por unidad de volumen producida en el TC es insignificante, respecto de la que se manifiesta en el TO y en el CX (Tablas 5.9.50). Se puede comprobar que en una proporción equimolar de los tres componentes las variaciones en el TO y en el CX son diez veces mayores que las que se evidencian en el TC.

TABLAS 5.9.46-49

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.46

TCTOCXi123								TCTOCXp123					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	-10	-6	8	-8	-10	-2	-11	-12	13	-10	-12	-2
0.1000	0.8000	-20	-10	14	-16	-21	-5	-22	-20	21	-21	-25	-4
0.1500	0.7000	-28	-12	17	-23	-30	-7	-31	-25	26	-30	-35	-5
0.2000	0.6000	-34	-11	17	-28	-35	-7	-37	-25	26	-36	-41	-5
0.2500	0.5000	-37	-10	16	-31	-38	-7	-40	-24	23	-41	-45	-4
0.3000	0.4000	-37	-8	13	-32	-39	-7	-40	-22	19	-43	-47	-4
0.3500	0.3000	-36	-7	10	-33	-40	-7	-38	-20	13	-45	-48	-3
0.4000	0.2000	-33	-5	6	-32	-38	-6	-34	-18	7	-45	-48	-3
0.4500	0.1000	-27	-6	2	-31	-33	-2	-29	-18	2	-45	-45	0
0.5000	0.0000	-19	-8	0	-27	-26	1	-20	-22	0	-42	-43	-1

TABLAS 5.9.47

TCTOCXi223								TCTOCXp223					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	-10	-6	8	-8	-10	-2	-11	-11	13	-9	-12	-3
0.1000	0.8000	-20	-10	14	-16	-21	-5	-22	-17	21	-18	-25	-7
0.1500	0.7000	-28	-12	17	-23	-30	-7	-31	-20	25	-26	-35	-9
0.2000	0.6000	-34	-11	17	-28	-35	-7	-37	-20	25	-32	-41	-9
0.2500	0.5000	-37	-10	16	-31	-38	-7	-40	-19	23	-36	-45	-9
0.3000	0.4000	-37	-8	13	-32	-39	-7	-40	-17	18	-39	-47	-8
0.3500	0.3000	-36	-7	10	-33	-40	-7	-38	-15	12	-41	-48	-7
0.4000	0.2000	-33	-5	6	-32	-38	-6	-34	-15	6	-43	-48	-5
0.4500	0.1000	-27	-5	2	-30	-33	-3	-29	-16	2	-43	-45	-2
0.5000	0.0000	-19	-8	0	-27	-26	1	-20	-22	0	-42	-43	-1

TABLAS 5.9.48

TCTOCXi323								TCTOCXp323					
x_1	x_2	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	-10	-7	8	-9	-10	-1	-11	-14	13	-12	-12	0
0.1000	0.8000	-20	-13	14	-19	-21	-2	-22	-23	21	-24	-25	-1
0.1500	0.7000	-28	-15	16	-27	-30	-3	-31	-29	25	-35	-35	0
0.2000	0.6000	-34	-16	17	-33	-35	-2	-37	-32	26	-43	-41	2
0.2500	0.5000	-37	-16	16	-37	-38	-1	-40	-31	23	-48	-45	3
0.3000	0.4000	-37	-15	13	-39	-39	0	-40	-28	18	-50	-47	3
0.3500	0.3000	-36	-12	9	-39	-40	-1	-38	-26	12	-52	-48	4
0.4000	0.2000	-33	-10	5	-38	-38	0	-34	-24	6	-52	-48	4
0.4500	0.1000	-27	-10	2	-35	-33	2	-29	-23	2	-50	-45	5
0.5000	0.0000	-19	-11	0	-30	-26	4	-20	-25	0	-45	-43	2

TABLAS 5.9.49

TCTOCXi423								TCTOCXp423					
x_1	x_2	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	-10	-7	8	-9	-10	-1	-11	-12	13	-10	-12	-2
0.1000	0.8000	-20	-13	14	-19	-21	-2	-22	-20	21	-21	-25	-4
0.1500	0.7000	-28	-15	16	-27	-30	-3	-31	-24	24	-31	-35	-4
0.2000	0.6000	-34	-16	17	-33	-35	-2	-37	-26	25	-38	-41	-3
0.2500	0.5000	-37	-16	16	-37	-38	-1	-40	-25	22	-43	-45	-2
0.3000	0.4000	-37	-14	13	-38	-39	-1	-40	-24	18	-46	-47	-1
0.3500	0.3000	-36	-11	9	-38	-40	-2	-38	-22	12	-48	-48	0
0.4000	0.2000	-33	-9	5	-37	-38	-1	-34	-20	6	-48	-48	0
0.4500	0.1000	-27	-10	2	-35	-33	2	-29	-21	2	-48	-45	3
0.5000	0.0000	-19	-11	0	-30	-26	4	-20	-25	0	-45	-43	2

TABLAS 5.9.50

Contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas calculadas con H4 para el corte 23.

TCTOCXi423							TCTOCXp423				
x_1	x_2	$\epsilon^E_{ne A} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne B} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne C} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne tot} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne A} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne B} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne C} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne tot} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$
1.0000	0.0000	0.0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0.0	0	0
0.9000	0.0500	1.6	-7.9	8.4	2	1	-4.7	-11.4	17.8	2	5
0.8000	0.1000	2.9	-16.1	16.8	3	-3	-8.1	-24.0	34.6	2	5

TABLAS 5.9.50: Continuación.

x_1	x_2	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
0.7000	0.1500	3.1	-24.8	24.8	3	-8	-11.0	-37.9	50.2	1	-0
0.6000	0.2000	2.5	-33.9	32.6	1	-14	-13.2	-53.3	64.8	-2	-10
0.5000	0.2500	1.6	-43.9	40.1	-2	-22	-14.5	-70.5	78.4	-7	-22
0.4000	0.3000	0.6	-55.2	47.4	-7	-32	-14.5	-90.5	90.8	-14	-37
0.3000	0.3500	0.0	-68.6	54.1	-14	-44	-13.0	-114.1	102.0	-25	-54
0.2000	0.4000	-0.3	-83.8	60.2	-24	-59	-10.1	-141.0	111.8	-39	-74
0.1000	0.4500	-0.3	-99.1	65.9	-34	-76	-5.7	-169.1	120.4	-54	-101
0.0000	0.5000	0.0	-109.4	71.8	-38	-98	0.0	-192.5	128.6	-64	-139

El análisis de las contribuciones a la permitividad de exceso a ambas frecuencias calculadas con el tratamiento usado y la hipótesis H4, indica que la polarizabilidad efectiva del CX aumenta en todos los cortes, tal como se manifiesta al estudiar las mezclas binarias. La polarizabilidad efectiva del TO es menor que la del puro para todas las concentraciones y cortes, en cambio la variación de polarizabilidad efectiva del TC es positiva cuando la concentración de CX se mantiene menor que .300 , invirtiéndose el signo para concentraciones de CX mayores. Es interesante destacar que las contribuciones individuales del TO y del CX a este exceso parcial son del mismo orden y signos opuestos, mientras que las del TC son diez veces menores.

Se puede advertir que en el sistema ternario TC+TO+CX predomina el comportamiento exhibido por las dos mezclas binarias que contienen CX. La hipótesis H4 parece ser la que muestra mejores resultados a pesar de que para algunas concentraciones los valores teóricos se apartan levemente de los experimentales.

Se puede decir que esta mezcla puede ser predicha si se dispone de una buena descripción de las soluciones binarias.

Realicé todo el análisis refiriéndome a la fracción molar de CX porque este parece ser el responsable de los apartamientos que no pueden ser explicados completamente.

2) TETRACLORURO DE CARBONO + ETILBENCENO + CICLOHEXANO

Las permitividades de exceso a ambas frecuencias de los sistemas binarios TC + CX y ET + CX son negativas en todo el rango de concentraciones, y son positivas para el sistema TC + ET. En el sistema ternario los apartamientos de la idealidad dieléctrica son preponderadamente negativos volviéndose positivos cuando la fracción molar de CX es en general menor que .1000 y $x_{TC} > .4500$.

Los volúmenes molares de exceso de TC + CX y ET + CX son positivos y grandes, mientras que la mezcla TC + ET presenta excesos negativos en el volumen molar. Para la solución ternaria son positivos para todas las concentraciones en las que la fracción molar de CX se mantiene mayor que .0500, si los valores de x_{CX} son menores predomina el comportamiento de la mezcla binaria TC + ET.

CORTE 12

Los valores experimentales de la permitividad de exceso a frecuencias ópticas son negativos en toda la zona en donde la concentración de CX es mayor que .0100. Para fracciones molares de CX menores, el exceso tiende al valor positivo que se observa en la mezcla binaria TC + ET.

Los cálculos realizados con las hipótesis H1 y H2, a esa frecuencia, no predicen correctamente el comportamiento experimental para fracciones molares de CX entre .2000 y .9000 (Tablas 5.9.51: TCETCXi112 y 5.9.52: TCETCXi212). En cambio, los excesos calculados con las hipótesis H3 y H4 coinciden con los experimentales en casi todo el corte (Tablas 5.9.53: TCETCXi312 y 5.9.54: TCETCXi412), pero se apartan para concentraciones de CX entre .0050 y .1250 porque la variación del volumen de la cavidad en esta zona ocasiona una disminución de la contribución por variación en la polarizabilidad específica del CX, mayor que la que efectivamente se produce. Los cambios en las polarizabilidades específicas de los otros dos componentes no alteran sustancialmente sus valores si se los compara con los otros modelos (Tablas 5.9.55: TCETCXi412).

Si se acepta que con la hipótesis H3 y H4 se logra una descripción más completa del sistema, los pequeños apartamientos encontrados están indicando que en esa zona, en la solución ternaria, habría interacciones que quedan fuera de las hipótesis planteadas y que

no están incluidas en las mezclas binarias, ya que a frecuencias ópticas, todos los excesos de las soluciones binarias son explicados satisfactoriamente.

La presencia de una baja proporción de moléculas de CX compitiendo con las de TC en la destrucción del orden del ET provocaría un volumen de exceso positivo mayor que el que debería tener para que la polarizabilidad efectiva del CX no variara tanto.

Es necesario destacar que la forma de la cavidad no influye significativamente en la descripción. Este resultado se debe a que los valores de la polarizabilidad electrónica en las tres direcciones del espacio, para cada componente no difieren (Tabla 5.8.3) de las polarizabilidades electrónicas calculadas con la cavidad representada por una esfera. A frecuencias bajas, la permitividad de exceso experimental, es negativa para concentraciones de CX mayores que .1000 y positiva para fracciones molares menores.

De igual manera que a frecuencias ópticas, los cálculos realizados con la hipótesis H1 caen fuera del intervalo de error para valores de x_{CX} entre .2500 y .6750, que constituyen el 45% de los puntos (Tablas 5.9.51: TCETCXp112).

La introducción de la anisotropía, hipótesis H2 (Tablas 5.9.52: TCETCXp212), mejora en parte la predicción y disminuye al 12 % los valores calculados que se apartan de los medidos.

Con las hipótesis H3 y H4 (Tablas 5.9.53: TCETCXp312 y 5.9.54:TCETCXp412) se observa que los excesos en permitividad calculados están mucho más cerca de los experimentales que con la hipótesis H1, pero con ambas aproximaciones el 32 % de la curva no ajusta. Es importante recordar que con la hipótesis H4, para el sistema binario ET + CX, solamente el 7 % de la curva correspondiente a los excesos en permitividad no son correctamente predichos porque los valores medidos son menores que los calculados; por lo tanto, en la solución ternaria, este comportamiento no parece ser el responsable de los resultados calculados ya que estos son menores que los experimentales.

Nuevamente, al igual que en los cortes anteriores, es en la zona de baja concentración de CX en donde la descripción no está completa. (Gráficos 5.9.19 y 5.9.20).

El análisis de los excesos parciales permite observar que la contribución por empaquetamiento es negativa en el CORTE 12 y es la que tiene mayor influencia en el resultado total cuando las fracciones molares de TC y ET son menores que .4000. A medida que estas concentraciones aumentan y disminuye la proporción de CX en la

solución, empiezan a cobrar importancia los excesos de asociación que son positivos y predominan para concentraciones de TC, ET mayores que .4000.

Las contribuciones por interacciones no específicas son negativas y su valor no excede al 50% de las debidas al empaquetamiento, excepto en concentraciones muy bajas de CX en que son del mismo orden.

A frecuencias altas y bajas, la variación de las polarizabilidades efectivas son similares a las que se producen en el sistema TC+TO+CX (Tablas 5.9.40). Para concentraciones mayores que .3000, el TC muestra una polarizabilidad en la mezcla mayor que en el estado puro y menor para concentraciones menores. La variación de la polarizabilidad efectiva del ET toma valores negativos en todo el corte (Tablas 5.9.55: TCETCXi412 y TCETCXp412).

TABLAS 5.9.51-54

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.51

TCETCXi112								TCETCXp112					
x_1	x_2	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{nc} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-17	-7	0	-24	-27	-3	-17	-16	-1	-34	-35	-1
0.1000	0.1000	-30	-11	-1	-42	-48	-6	-30	-26	-2	-58	-61	-3
0.1500	0.1500	-37	-13	-2	-52	-58	-6	-38	-32	-3	-73	-79	-6
0.2000	0.2000	-40	-13	-2	-55	-58	-3	-42	-33	-3	-78	-89	-11
0.2500	0.2500	-40	-12	-1	-53	-54	-1	-42	-31	-1	-74	-89	-15
0.3000	0.3000	-38	-9	0	-47	-49	-2	-41	-26	3	-64	-78	-14
0.3500	0.3500	-34	-8	3	-39	-42	-3	-37	-21	10	-48	-58	-10
0.4000	0.4000	-28	-5	7	-26	-28	-2	-31	-15	20	-26	-31	-5
0.4500	0.4500	-18	-3	14	-7	-4	3	-20	-6	34	8	6	-2
0.5000	0.5000	3	2	22	27	26	-1	3	3	53	59	59	0

TABLAS 5.9.52

TCETCXi212								TCETCXp212					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-17	-7	0	-24	-27	-3	-17	-19	0	-36	-35	1
0.1000	0.1000	-30	-10	-1	-41	-48	-7	-30	-31	-2	-63	-61	2
0.1500	0.1500	-37	-12	-2	-51	-58	-7	-38	-39	-2	-79	-79	0
0.2000	0.2000	-40	-13	-2	-55	-58	-3	-42	-40	-2	-84	-89	-5
0.2500	0.2500	-40	-12	-1	-53	-54	-1	-42	-39	0	-81	-89	-8
0.3000	0.3000	-38	-9	0	-47	-49	-2	-41	-35	5	-71	-78	-7
0.3500	0.3500	-34	-8	3	-39	-42	-3	-37	-29	12	-54	-58	-4
0.4000	0.4000	-28	-5	7	-26	-28	-2	-31	-22	23	-30	-31	-1
0.4500	0.4500	-18	-3	14	-7	-4	3	-20	-12	37	5	6	1
0.5000	0.5000	3	2	22	27	26	-1	3	0	57	60	59	-1

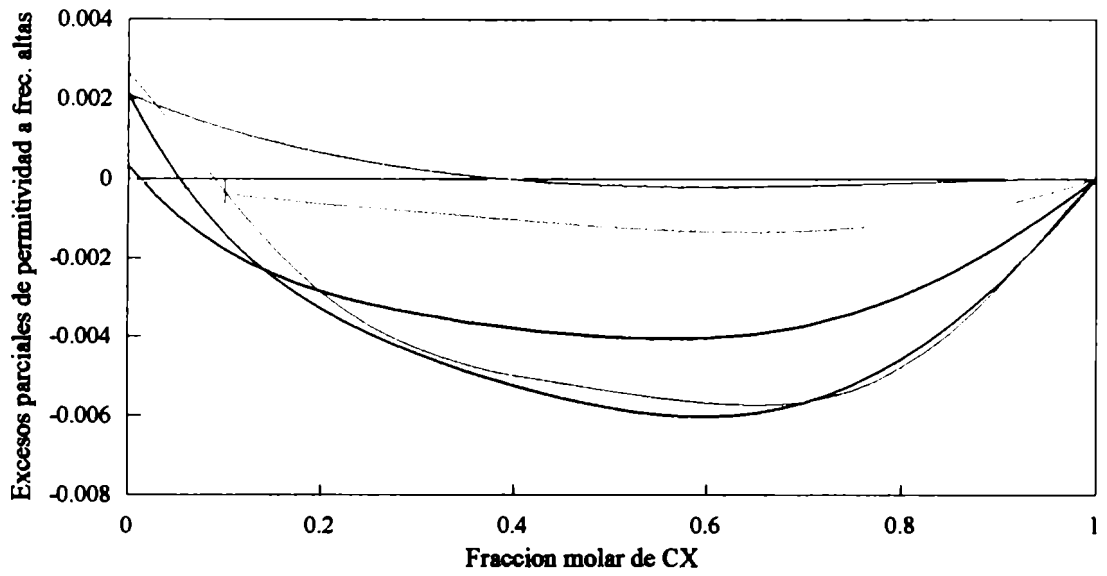
TABLAS 5.9.53

TCETCXi312								TCETCXp312					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-17	-10	0	-27	-27	0	-17	-19	-1	-37	-35	2
0.1000	0.1000	-30	-15	-1	-46	-48	-2	-30	-32	-2	-64	-61	3
0.1500	0.1500	-37	-18	-2	-57	-58	-1	-38	-38	-3	-79	-79	0
0.2000	0.2000	-40	-19	-2	-61	-58	3	-42	-39	-3	-84	-89	-5
0.2500	0.2500	-40	-17	-2	-59	-54	5	-42	-37	-1	-80	-89	-9
0.3000	0.3000	-38	-15	0	-53	-49	4	-41	-32	3	-70	-78	-8
0.3500	0.3500	-34	-13	2	-45	-42	3	-37	-27	9	-55	-58	-3
0.4000	0.4000	-28	-12	7	-33	-28	5	-31	-22	19	-34	-31	3
0.4500	0.4500	-18	-10	13	-15	-4	11	-20	-14	33	-1	6	7
0.5000	0.5000	3	-3	21	21	26	5	3	-2	52	53	59	6

TABLAS 5.9.54

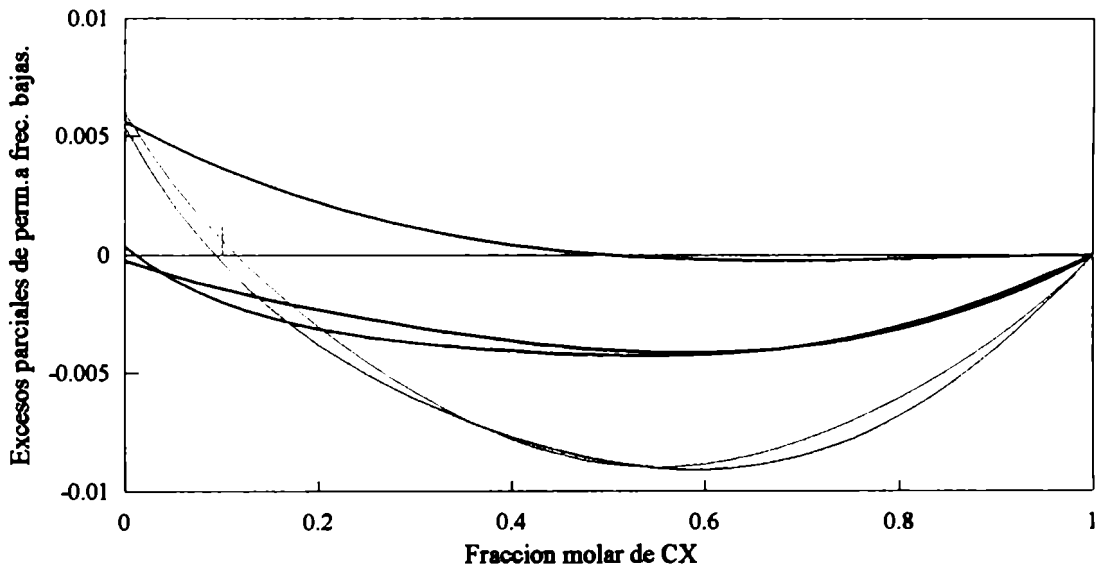
TCETCXi412								TCETCXp412					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-17	-9	0	-26	-27	-1	-17	-22	0	-39	-35	4
0.1000	0.1000	-30	-15	-1	-46	-48	-2	-30	-36	-2	-68	-61	7
0.1500	0.1500	-37	-18	-2	-57	-58	-1	-38	-45	-2	-85	-79	6
0.2000	0.2000	-40	-18	-2	-60	-58	2	-42	-47	-2	-91	-89	2
0.2500	0.2500	-40	-16	-2	-58	-54	4	-42	-45	0	-87	-89	-2
0.3000	0.3000	-38	-14	0	-52	-49	3	-41	-40	4	-77	-78	-1
0.3500	0.3500	-34	-12	2	-44	-42	2	-37	-36	12	-61	-58	3
0.4000	0.4000	-28	-12	7	-33	-28	5	-31	-29	22	-38	-31	7
0.4500	0.4500	-18	-9	13	-14	-4	10	-20	-20	37	-3	6	9
0.5000	0.5000	3	-3	21	21	26	5	3	-6	56	53	59	6

**GRAFICO 5.9.19: TCETCXi412
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS**



— Exceso parcial de volumen. Exceso parcial por int. NE. — Exceso parcial por asociacion
 — Exc.Permitt. a frec altas cal. — Permitt.de exceso experiment

**GRAFICO 5.9.20: TCETCXp412
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS**



— Exceso parcial de volumen. — Exceso parcial por int. NE. — Exceso parcial por asociacion
 — Permitt. de exceso calculada. — Permitt.de exceso experiment

TABLAS 5.9.55

Contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas calculadas con H4 para el corte 12.

TCETCXi412							TCETCXp412				
x_1	x_2	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
0.0000	0.0000	0.0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0.0	0	0
0.0500	0.0500	-7.0	-21.8	19.6	-9	-27	-16.2	-45.5	39.9	-22	-35
0.1000	0.1000	-11.0	-38.9	35.0	-15	-48	-26.3	-80.8	70.9	-36	-61
0.1500	0.1500	-12.5	-51.5	46.3	-18	-58	-30.9	-106.4	93.2	-44	-79
0.2000	0.2000	-11.5	-59.9	53.6	-18	-58	-30.4	-123.0	106.9	-46	-89
0.2500	0.2500	-8.4	-64.6	56.7	-16	-54	-25.4	-131.4	111.9	-45	-89
0.3000	0.3000	-3.3	-66.1	55.2	-14	-49	-16.0	-132.6	107.9	-41	-78
0.3500	0.3500	3.8	-64.9	48.7	-12	-42	-2.5	-127.2	94.6	-35	-58
0.4000	0.4000	12.8	-60.7	37.1	-11	-28	14.8	-115.2	71.8	-29	-31
0.4500	0.4500	23.7	-52.6	20.5	-8	-4	35.8	-95.6	39.9	-20	6
0.5000	0.5000	35.7	-38.5	0.0	-3	27	59.6	-65.5	0.0	-6	59

CORTE 13

Tanto a frecuencias altas como a frecuencias bajas la permitividad de exceso es negativa en todo el corte.

Con las hipótesis H1 y H2 se pueden predecir bastante bien los valores de exceso experimentales a frecuencias ópticas excepto para fracciones molares de CX comprendidas entre .2625 y .3625 en las que los excesos teóricos son apenas mayores que los valores medidos (Tablas 5.9.56: TCETCXi113 y 5.9.57: TCETCXi213).

Usando las hipótesis H3 y H4 se pueden predecir satisfactoriamente los excesos experimentales (Gráficos 5.9.21 y 5.9.22), salvo cuando .4500 < x_{CX} < .5000 (Tablas 5.9.58: TCETCXi313 y 5.9.59: TCETCXi413).

La poca diferencia que se observa entre los valores experimentales y los calculados con las cuatro hipótesis, parece indicar que en este corte, el cuadrado del índice de refracción de la solución se comporta con regularidad.

Los excesos en permitividad a frecuencias bajas calculados con H1 (Tablas 5.9.56: TCETCXp113), no aproximan los datos experimentales en concentraciones de CX entre

.1500 y .4000, coincidentes con los apartamientos verificados a frecuencias ópticas. En cambio, los resultados teóricos obtenidos con las otras tres hipótesis (Tablas 5.9.57: TCETCXp213; 5.9.58: TCETCXp313 y 5.9.59: TCETCXp413), son satisfactorios.

Sin embargo no se puede descartar la existencia de interacciones aún no identificadas en la solución ternaria que en este corte se manifestarían cuando la cantidad de CX en el sistema es mayor que .4500.

El exceso debido al empaquetamiento aporta una contribución negativa en todo el corte. Como esta contribución no depende ni del volumen ni de la forma de la cavidad sino sólo del volumen molar de exceso, para cada concentración tiene el mismo valor, independientemente de la hipótesis considerada.

Los excesos parciales originados en las asociaciones no son relevantes, son positivos y su máximo valor lo toman cuando $x_{tc} = .1500$ y $x_{et} = .7000$.

La variación total de las polarizabilidades efectivas es negativa y la mitad del valor del empaquetamiento.

Es necesario tener en cuenta que tanto en este corte como en el CORTE 23 la concentración de CX varía entre .0000 y .5000.

La variación de la polarizabilidad efectiva del ET es negativa en todo el corte y es mayor en valor absoluto que la que se produce en el CX, nuevamente la variación en el momento medio por unidad de volumen del TC es mucho menor que la que experimentan los otros componentes (5.9.60: TCETCXi413 y TCETCXp413).

TABLAS 5.9.56-9

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.56

TCETCXi113								TCETCXp113					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	-3	2	1	0	2	2	-3	1	4	2	2	0
0.8000	0.1000	-7	3	1	-3	1	4	-8	2	6	0	0	0

TABLAS 5.9.56: Continuación.

x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.7000	0.1500	-13	1	2	-10	-7	3	-14	-1	8	-7	-6	1
0.6000	0.2000	-20	0	2	-18	-19	-1	-22	-5	9	-18	-17	1
0.5000	0.2500	-27	-2	2	-27	-30	-3	-29	-10	9	-30	-32	-2
0.4000	0.3000	-32	-6	2	-36	-40	-4	-35	-17	8	-44	-51	-7
0.3000	0.3500	-37	-10	2	-45	-48	-3	-40	-27	7	-60	-74	-14
0.2000	0.4000	-42	-14	1	-55	-58	-3	-45	-38	5	-78	-98	-20
0.1000	0.4500	-47	-21	1	-67	-69	-2	-51	-49	2	-98	-123	-25
0.0000	0.5000	-50	-27	0	-77	-70	7	-54	-65	0	-119	-153	-34

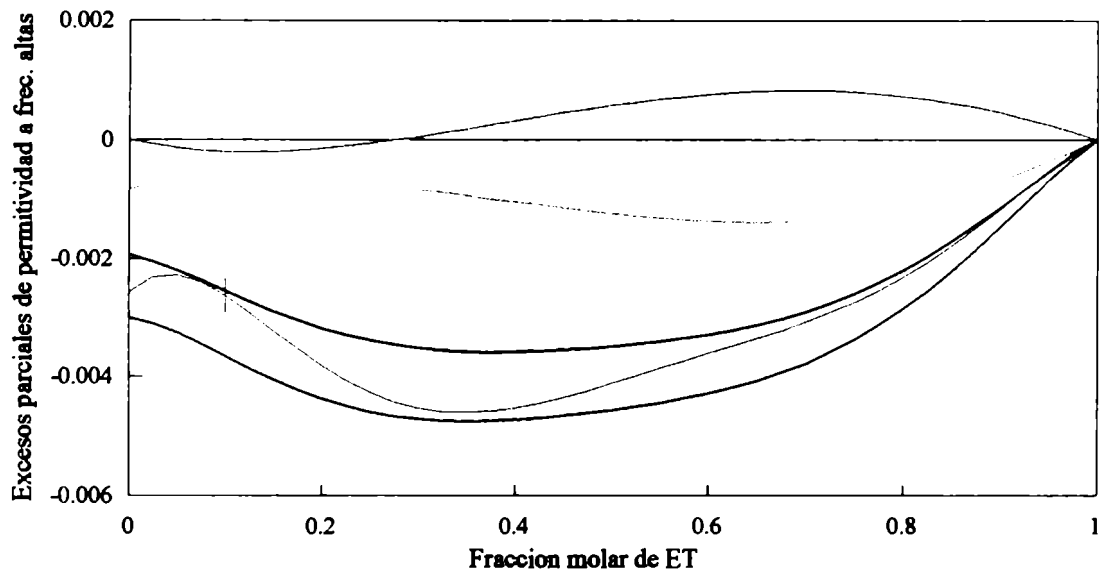
TABLAS 5.9.57

TCETCXi213								TCETCXp213					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	-3	2	1	0	2	2	-3	1	4	2	2	0
0.8000	0.1000	-7	3	1	-3	1	4	-8	-1	8	-1	0	1
0.7000	0.1500	-13	2	2	-9	-7	2	-14	-4	10	-8	-6	2
0.6000	0.2000	-20	0	2	-18	-19	-1	-22	-9	11	-20	-17	3
0.5000	0.2500	-27	-2	2	-27	-30	-3	-29	-16	11	-34	-32	2
0.4000	0.3000	-32	-6	2	-36	-40	-4	-35	-24	10	-49	-51	-2
0.3000	0.3500	-37	-10	2	-45	-48	-3	-40	-36	9	-67	-74	-7
0.2000	0.4000	-42	-14	1	-55	-58	-3	-45	-48	6	-87	-98	-11
0.1000	0.4500	-47	-21	1	-67	-69	-2	-51	-62	3	-110	-123	-13
0.0000	0.5000	-50	-27	0	-77	-70	7	-54	-80	0	-134	-153	-19

TABLAS 5.9.58

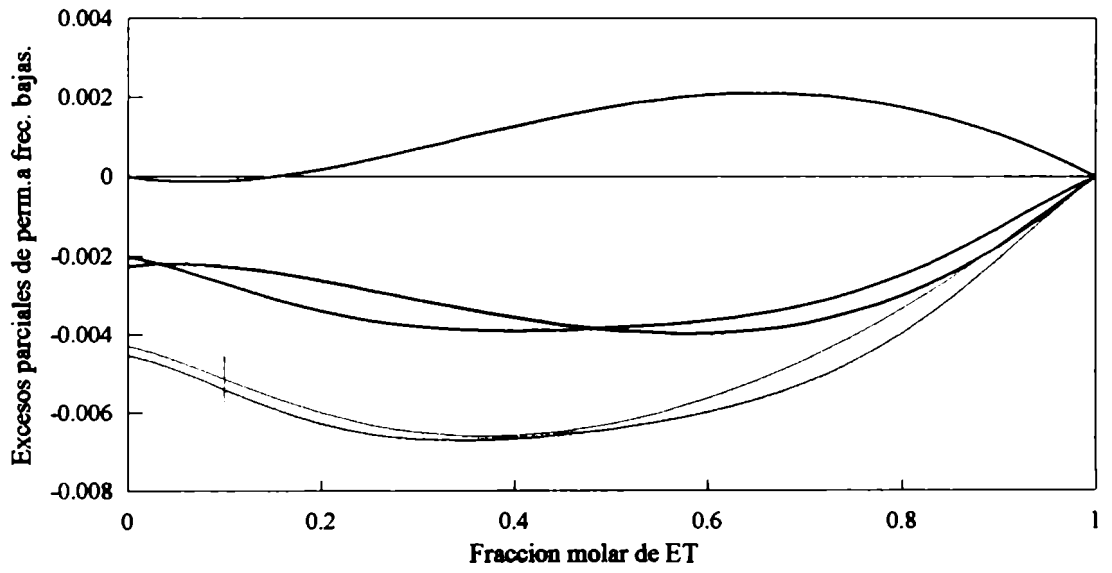
TCETCXi313								TCETCXp313					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	-3	2	0	-1	2	3	-3	1	4	2	2	0
0.8000	0.1000	-7	2	1	-4	1	5	-8	1	6	-1	0	1
0.7000	0.1500	-13	0	1	-12	-7	5	-14	-4	8	-10	-6	4
0.6000	0.2000	-20	-5	2	-23	-19	4	-22	-10	9	-23	-17	6
0.5000	0.2500	-27	-8	2	-33	-30	3	-29	-17	9	-37	-32	5
0.4000	0.3000	-32	-12	2	-42	-40	2	-35	-24	8	-51	-51	0
0.3000	0.3500	-37	-15	1	-51	-48	3	-40	-32	6	-66	-74	-8
0.2000	0.4000	-42	-20	1	-61	-58	3	-45	-43	4	-84	-98	-14
0.1000	0.4500	-47	-26	0	-73	-69	4	-51	-55	2	-104	-123	-19
0.0000	0.5000	-50	-35	0	-85	-70	15	-54	-73	0	-127	-153	-26

GRAFICO 5.9.21: TCETCXi413
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS



— Exceso parcial de volumen. - - Exceso parcial por int. NE. — Exceso parcial por asociacion
 — Exc.Permitt. a frec altas cal. - - Permit.de exceso experiment

GRAFICO 5.9.22: TCETCXp413
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



— Exceso parcial de volumen. — Exceso parcial por int. NE. — Exceso parcial por asociacion
 — Permit. de exceso calculada. - - Permit.de exceso experiment

TABLAS 5.9.59

TCETCXi413								TCETCXp413					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	-3	2	0	-1	2	3	-3	0	4	1	2	1
0.8000	0.1000	-7	2	1	-4	1	5	-8	-2	8	-2	0	2
0.7000	0.1500	-13	0	1	-12	-7	5	-14	-7	10	-11	-6	5
0.6000	0.2000	-20	-4	2	-22	-19	3	-22	-14	11	-25	-17	8
0.5000	0.2500	-27	-7	2	-32	-30	2	-29	-22	11	-40	-32	8
0.4000	0.3000	-32	-12	2	-42	-40	2	-35	-31	10	-56	-51	5
0.3000	0.3500	-37	-15	1	-51	-48	3	-40	-41	8	-73	-74	-1
0.2000	0.4000	-42	-19	1	-60	-58	2	-45	-54	6	-93	-98	-5
0.1000	0.4500	-47	-25	0	-72	-69	3	-51	-68	3	-116	-123	-7
0.0000	0.5000	-50	-34	0	-84	-70	14	-54	-89	0	-143	-153	-10

TABLAS 5.9.60

Contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas calculadas con H4 para el corte 13.

TCETCXi413							TCETCXp413				
x_1	x_2	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
0.0000	1.0000	0.0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0.0	0	0
0.0500	0.9000	4.2	-34.5	12.2	-18	-12	6.8	-47.7	22.5	-18	-17
0.1000	0.8000	7.4	-52.6	23.1	-32	-24	11.7	-87.2	43.1	-32	-33
0.1500	0.7000	9.5	-83.2	32.6	-41	-32	14.5	-116.7	61.4	-41	-47
0.2000	0.6000	9.9	-95.2	40.3	-45	-37	14.3	-135.2	76.8	-44	-56
0.2500	0.5000	8.2	-98.6	45.9	-45	-41	10.2	-142.5	88.8	-43	-63
0.3000	0.4000	4.1	-93.7	49.2	-40	-45	1.4	-138.7	97.0	-40	-66
0.3500	0.3000	-2.5	-81.2	50.1	-34	-45	-12.9	-123.6	100.9	-36	-65
0.4000	0.2000	-12.4	-61.2	48.6	-25	-38	-34.3	-96.1	100.0	-30	-60
0.4500	0.1000	-26.7	-34.1	44.2	-17	-27	-64.4	-55.1	93.7	-26	-51
0.5000	0.0000	-47.0	0.0	36.4	-11	-26	-106.2	0.0	8.1	-25	-43

CORTE 23

Los excesos medidos del cuadrado del índice de refracción y de la permitividad estática están dentro del error experimental para fracciones molares $x_{tc} > .8000$ y de $x_{ct} = x_{cx} < .1000$ y negativos en el resto de este corte.

Para frecuencias altas, la permitividad de exceso teórica obtenida usando las hipótesis H1 y H2, da resultados mayores que los considerados aceptables cuando la fracción mo-

lar de CX varía entre .2600 y .4900 (Tablas 5.9.61: TCETCXi123 y 5.9.62: TCETCXi223).

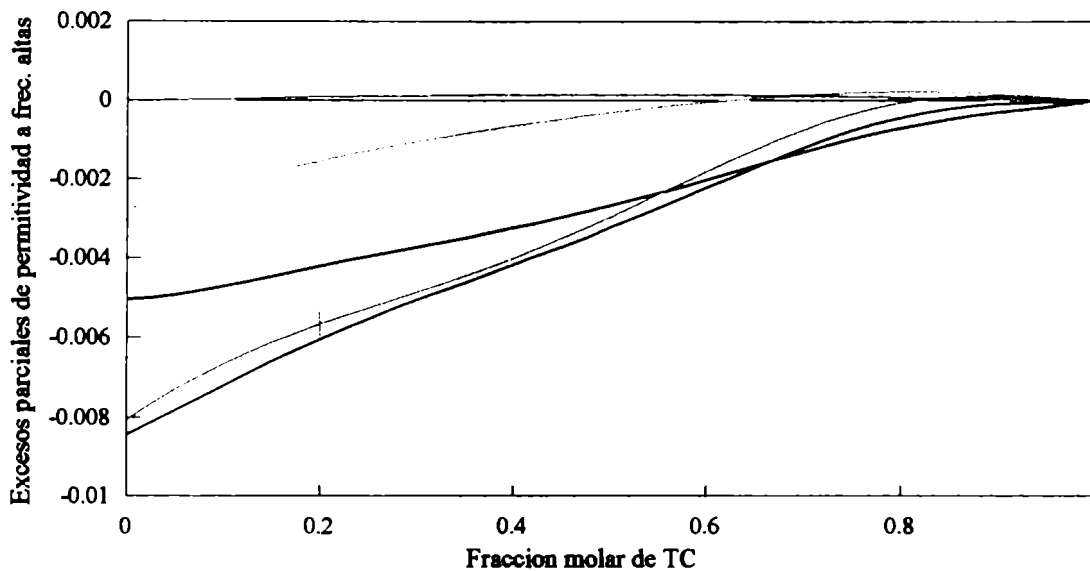
Si ese exceso se calcula utilizando las hipótesis H3 y H4, se reproducen correctamente los datos experimentales en todo el corte (Tablas 5.9.63: TCETCXi323 y 5.9.64: TCETCXi423).

Los excesos en permitividad estática calculados con la hipótesis H1 no concuerdan con los valores medidos cuando las concentraciones de CX están entre .3000 y .5000 (Tablas 5.9.61: TCETCXp123). A medida que se acercan a .5000 (mezcla binaria ET + CX) la diferencia entre excesos experimentales y calculados aumenta. Los excesos calculados son mayores que los experimentales. La consideración de la anisotropía (H2) permite obtener valores un poco más cercanos a los medidos (Tablas 5.9.62: TCETCXp223). La modificación del volumen de la cavidad con la concentración (H3) (Tablas 5.9.63: TCETCXp323) mejora los resultados teóricos obtenidos con la hipótesis H1 pero no supera la predicción que se logra con la hipótesis H2. Con la hipótesis H4, los excesos teóricos siguen el comportamiento de los experimentales, salvo en concentraciones cercanas a la mezcla binaria ET + CX (Tablas 5.9.64: TCETCXp423).

En este corte, los excesos parciales por empaquetamiento son negativos de igual modo que los debidos a interacciones no específicas. La magnitud de estos últimos aumenta cuando se considera para el volumen de la cavidad, el volumen parcial de cada componente. Esto significa que la polarizabilidad efectiva total es menor en la mezcla que la de los líquidos puros (Gráficos 5.9.23 y 5.9.24).

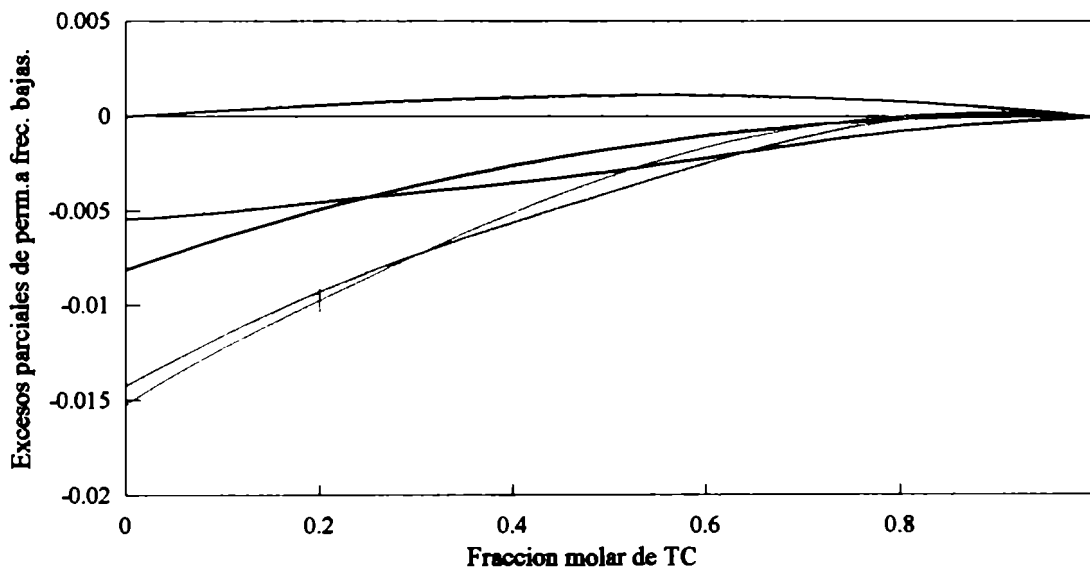
El momento medio por unidad de volumen en el ET en solución es menor que la del estado puro, aportando una cantidad negativa al exceso parcial por interacciones no específicas. Las variaciones en el CX son del mismo orden y positivas, aunque un poco menores. El TC no experimenta casi variaciones por el cambio de entorno en este corte (Tablas 5.9.65).

GRAFICO 5.9.23: TCETCXi423
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS



— Exceso parcial de volumen. Exceso parcial por int. NE. — Exceso parcial por asociacion
 — Exc.Permit. a frec altas cal. — Permit.de exceso experiment

GRAFICO 5.9.24:TCETCXp423
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



— Exceso parcial de volumen. — Exceso parcial por int. NE. — Exceso parcial por asociacion
 — Permit. de exceso calculada. — Permit.de exceso experiment

TABLA 5.9.61-64

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.61

TCETCXi123								TCETCXp123					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	-11	-7	5	-13	-12	1	-13	-13	10	-16	-17	-1
0.1000	0.8000	-22	-11	8	-25	-24	1	-25	-22	17	-30	-33	-3
0.1500	0.7000	-29	-13	9	-33	-32	1	-32	-28	19	-41	-47	-6
0.2000	0.6000	-33	-13	8	-38	-37	1	-36	-29	19	-46	-56	-10
0.2500	0.5000	-35	-11	6	-40	-41	-1	-38	-28	16	-50	-63	-13
0.3000	0.4000	-36	-10	4	-42	-44	-2	-39	-25	11	-53	-66	-13
0.3500	0.3000	-35	-8	1	-42	-44	-2	-38	-21	5	-54	-65	-11
0.4000	0.2000	-32	-6	-1	-39	-38	1	-34	-19	0	-53	-60	-7
0.4500	0.1000	-26	-5	-2	-33	-27	6	-27	-18	-2	-47	-51	-4
0.5000	0.0000	-19	-8	0	-27	-26	1	-20	-22	0	-42	-43	-1

TABLAS 5.9.62

TCETCXi223								TCETCXp223					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	-11	-7	5	-13	-12	1	-13	-17	11	-19	-17	2
0.1000	0.8000	-22	-11	8	-25	-24	1	-25	-29	18	-36	-33	3
0.1500	0.7000	-29	-13	9	-33	-32	1	-32	-36	21	-47	-47	0
0.2000	0.6000	-33	-12	8	-37	-37	0	-36	-39	21	-54	-56	-2
0.2500	0.5000	-35	-11	6	-40	-41	-1	-38	-38	18	-58	-63	-5
0.3000	0.4000	-36	-9	4	-41	-44	-3	-39	-34	13	-60	-66	-6
0.3500	0.3000	-35	-7	1	-41	-44	-3	-38	-29	7	-60	-65	-5
0.4000	0.2000	-32	-6	-1	-39	-38	1	-34	-25	2	-57	-60	-3
0.4500	0.1000	-26	-5	-2	-33	-27	6	-27	-22	-1	-50	-51	-1
0.5000	0.0000	-19	-8	0	-27	-26	1	-20	-22	0	-42	-43	-1

TABLAS 5.9.63

TCETCXi323								TCETCXp323					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	-11	-9	5	-15	-12	3	-13	-15	10	-18	-17	1
0.1000	0.8000	-22	-14	7	-29	-24	5	-25	-25	16	-34	-33	1
0.1500	0.7000	-29	-17	8	-38	-32	6	-32	-33	19	-46	-47	-1
0.2000	0.6000	-33	-18	8	-43	-37	6	-36	-36	19	-53	-56	-3
0.2500	0.5000	-35	-17	6	-46	-41	5	-38	-35	16	-57	-63	-6
0.3000	0.4000	-36	-15	3	-48	-44	4	-39	-32	11	-60	-66	-6
0.3500	0.3000	-35	-13	0	-48	-44	4	-38	-28	5	-61	-65	-4
0.4000	0.2000	-32	-11	-1	-44	-38	6	-34	-25	0	-59	-60	-1
0.4500	0.1000	-26	-9	-2	-37	-27	10	-27	-23	-2	-52	-51	1
0.5000	0.0000	-19	-11	0	-30	-26	4	-20	-25	0	-45	-43	2

TABLAS 5.9.64

TCETCXi423								TCETCXp423					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{ne}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	-11	-9	5	-15	-12	3	-13	-18	11	-20	-17	3
0.1000	0.8000	-22	-14	7	-29	-24	5	-25	-33	18	-40	-33	7
0.1500	0.7000	-29	-17	8	-38	-32	6	-32	-41	21	-52	-47	5
0.2000	0.6000	-33	-18	8	-43	-37	6	-36	-45	21	-60	-56	4
0.2500	0.5000	-35	-17	6	-46	-41	5	-38	-44	18	-64	-63	1
0.3000	0.4000	-36	-14	3	-47	-44	3	-39	-41	13	-67	-66	1
0.3500	0.3000	-35	-12	0	-47	-44	3	-38	-36	7	-67	-65	2
0.4000	0.2000	-32	-11	-1	-44	-38	6	-34	-31	2	-63	-60	3
0.4500	0.1000	-26	-9	-2	-37	-27	10	-27	-26	-1	-54	-51	3
0.5000	0.0000	-19	-11	0	-30	-26	4	-20	-25	0	-45	-43	2

TABLAS 5.9.65

Contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas calculadas con H4 para el corte 23.

TCETCXi423							TCETCXp423				
x_1	x_2	$\epsilon_{ne A}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne B}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne C}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne tot}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne A}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne B}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne C}^E$ $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{ne tot}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$
1.0000	0.0000	0.0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0.0	0	0
0.9000	0.0500	1.9	-8.7	8.4	2	2	-1.8	-15.7	17.7	0	2
0.8000	0.1000	3.1	-17.9	16.5	2	1	-3.5	-32.8	34.5	-2	0
0.7000	0.1500	3.2	-27.7	24.4	0	-7	-5.4	-51.4	50.3	-7	-6
0.6000	0.2000	2.7	-38.0	32.1	-3	-19	-7.1	-71.4	65.1	-13	-17

TABLAS 5.9.65: Continuación.

x_1	x_2	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
0.5000	0.2500	2.0	-48.4	39.6	-7	-31	-8.1	-92.5	79.0	-22	-32
0.4000	0.3000	1.4	-58.9	46.8	-11	-40	-8.1	-114.7	92.0	-31	-51
0.3000	0.3500	1.1	-69.4	53.7	-15	-48	-7.0	-138.1	103.9	-41	-74
0.2000	0.4000	0.8	-80.3	60.1	-19	-58	-5.2	-163.0	114.7	-53	-98
0.1000	0.4500	0.3	-92.1	66.3	-25	-69	-2.9	-190.4	124.7	-69	-123
0.0000	0.5000	0.0	-106.3	72.4	-34	-70	0.0	-222.4	133.9	-88	-153

En este corte, los excesos parciales por empaquetamiento son negativos de igual modo que los debidos a interacciones no específicas. La magnitud de estos últimos aumenta cuando se considera para el volumen de la cavidad, el volumen parcial de cada componente. Esto significa que la polarizabilidad efectiva total es menor en la mezcla que la de los líquidos puros.

En este sistema no parecen existir interacciones diferentes a las que están presentes en las soluciones binarias ya que los valores de los excesos experimentales obtenidos muestran una aceptable coincidencia con los excesos teóricos que se esperaba obtener.

3) TETRACLORURO DE CARBONO + TOLUENO + ETILBENCENO

En este sistema ternario se supone que están presentes, además de los monómeros de cada uno de los componentes, productos de asociación con similares características que los existentes en las soluciones binarias, formados entre monómeros de tetracloruro de carbono con tolueno y tetracloruro de carbono con etilbenceno.

El volumen molar de exceso de las tres mezclas binarias es levemente negativo, sin embargo, el exceso en volumen de la solución ternaria es positivo para fracciones molares de TC menores $x_{TC} = .5500$, manteniéndose negativo para concentraciones mayores y a concentraciones cercanas a las mezclas binarias. El valor positivo de este exceso podría deberse a una ruptura en el orden establecido entre las moléculas de TO y de ET causado por la presencia de moléculas de TC. El orden entre la mezcla binaria TO + ET sería mayor que el que muestran los componentes puros. Cuando hay pocas moléculas de TC ese

efecto, en la mezcla ternaria, supera al de asociación porque la cantidad de complejos no es significativa. Ese comportamiento indica que las fuerzas de dispersión serían mayores en este sistema ternario que las que se manifiestan en los sistemas binarios que lo componen.

Tanto para frecuencias ópticas como para frecuencias bajas con cualquiera de las cuatro hipótesis se describen bien los excesos experimentales, si se calculan adecuadamente tanto la polarizabilidad como el momento dipolar de los complejos 1:1 que se forman.

CORTE 12

La permitividad de exceso a frecuencias ópticas es positiva en todo el rango de concentraciones sobre el corte 12.

Los cálculos teóricos de la permitividad de exceso a frecuencias altas con las hipótesis H1 y H2 (Tablas 5.9.66: TCTOETi112 y 5.9.67: TCTOETi212) y ajustan aceptablemente los datos experimentales excepto en un pequeño intervalo de concentraciones alrededor de $x_{1c} = x_{1o} = .4500$. Estos valores se corrigen cuando se utilizan las hipótesis H3 y H4 (Tablas 5.9.68: TCTOETi312 y 5.9.69: TCTOETi412), porque la inclusión del volumen molar parcial, en este caso, baja levemente la contribución al exceso total, de las interacciones no específicas y las de asociación.

Los excesos de empaquetamiento son chicos y negativos como también lo son los excesos producidos por las interacciones no específicas. La fracción del exceso debida a las asociaciones es positiva y es prácticamente la responsable del exceso total.

El exceso experimental de la permitividad a frecuencias bajas es el doble que el encontrado para frecuencias ópticas y con cualquiera de las cuatro hipótesis se logra una buena predicción teórica (Gráficos 5.9.25 y 5.9.26 y Tablas 5.9.66: TCTOETp112; 5.9.67: TCTOETp212; 5.9.68: TCTOETp312 y 5.9.69: TCTOETp412).

La parte del exceso debida al empaquetamiento y a los cambios en las polarizabilidades efectivas mantiene valores, aunque levemente aumentados, similares a los descritos para altas frecuencias, pero la contribución por asociación se duplica.

GRAFICO 5.9.25: TCTOETi412
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS

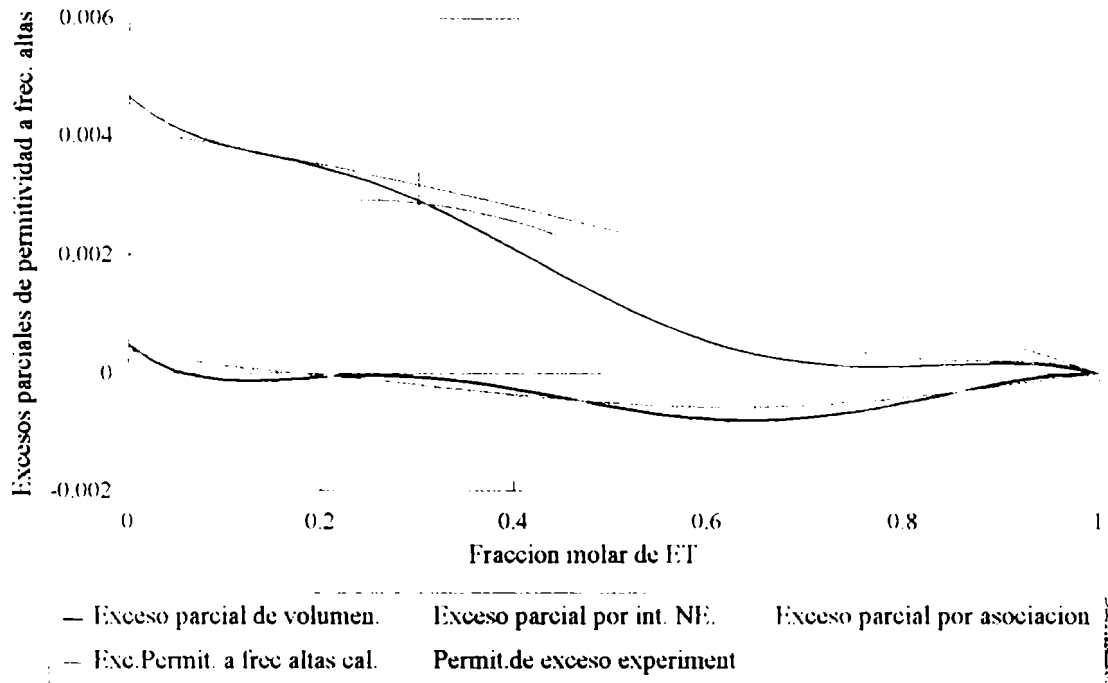


GRAFICO 5.9.26: TCTOETp412
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS

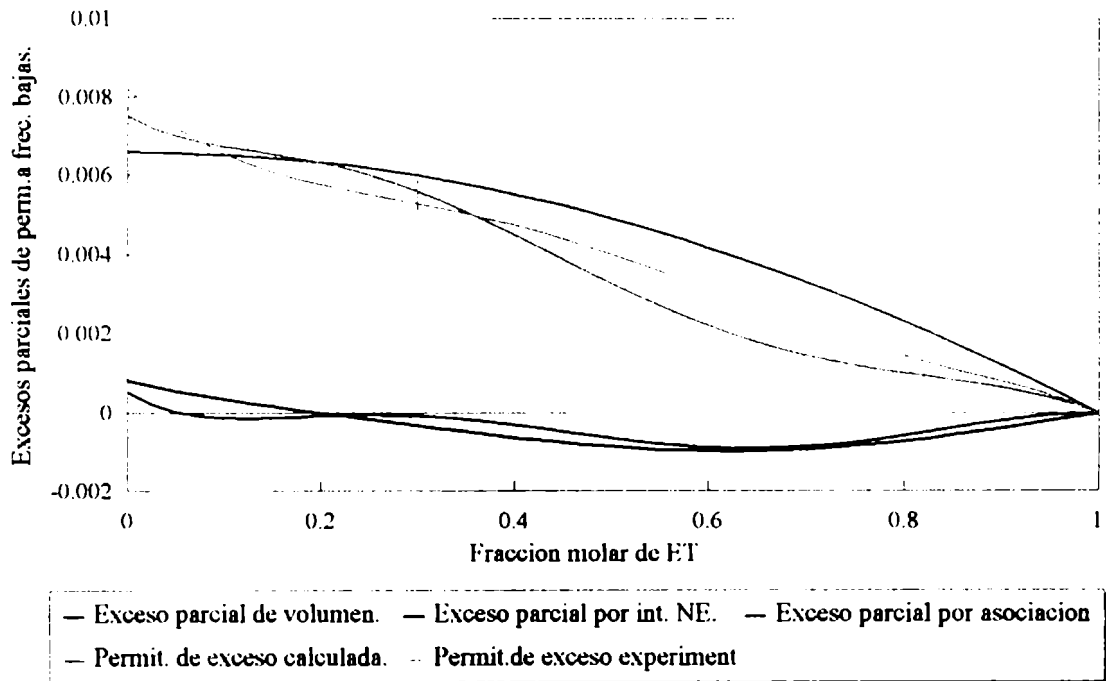


TABLA 5.9.66-69

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.66

TCTOETi112								TCTOETp112					
λ_1	λ_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-2	-2	6	2	2	0	-2	-3	12	7	6	-1
0.1000	0.1000	-5	-4	11	2	2	0	-6	-5	22	11	9	-2
0.1500	0.1500	-7	-6	16	3	4	1	-8	-8	32	16	14	-2
0.2000	0.2000	-8	-5	20	7	9	2	-9	-7	41	25	22	-3
0.2500	0.2500	-6	-5	25	14	17	3	-6	-6	48	36	33	-3
0.3000	0.3000	-3	-3	29	23	25	2	-3	-4	54	47	44	-3
0.3500	0.3500	-1	-2	33	30	30	0	-1	-2	60	57	54	-3
0.4000	0.4000	-1	0	36	35	31	-4	-1	1	64	64	60	-4
0.4500	0.4500	-1	2	39	40	33	-7	-1	3	67	69	67	-2
0.5000	0.5000	5	4	43	52	52	0	5	8	69	82	82	0

TABLAS 5.9.67

TCTOETi212								TCTOETp212					
λ_1	λ_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-2	-2	6	2	2	0	-2	-3	12	7	6	-1
0.1000	0.1000	-5	-4	11	2	2	0	-6	-7	23	10	9	-1
0.1500	0.1500	-7	-6	16	3	4	1	-8	-9	33	16	14	-2
0.2000	0.2000	-8	-5	20	7	9	2	-9	-9	42	24	22	-2
0.2500	0.2500	-6	-5	25	14	17	3	-6	-9	50	35	33	-2
0.3000	0.3000	-3	-3	29	23	25	2	-3	-6	56	47	44	-3
0.3500	0.3500	-1	-2	33	30	30	0	-1	-3	61	57	54	-3
0.4000	0.4000	-1	0	36	35	31	-4	-1	0	64	63	60	-3
0.4500	0.4500	-1	2	39	40	33	-7	-1	4	66	69	67	-2
0.5000	0.5000	5	4	43	52	52	0	5	10	67	82	82	0

TABLAS 5.9.68

TCTOETi312								TCTOETp312					
λ_1	λ_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-2	-1	5	2	2	0	-2	-3	12	7	6	-1
0.1000	0.1000	-5	-5	11	1	2	1	-6	-5	22	11	9	-2
0.1500	0.1500	-7	-7	16	2	4	2	-8	-9	32	15	14	-1

TABLAS 5.9.68: Continuación.

x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.2000	0.2000	-8	-7	20	5	9	4	-9	-8	40	23	22	-1
0.2500	0.2500	-6	-6	24	12	17	5	-6	-9	48	33	33	0
0.3000	0.3000	-3	-4	28	21	25	4	-3	-5	54	46	44	-2
0.3500	0.3500	-1	-2	32	29	30	1	-1	-2	59	56	54	-2
0.4000	0.4000	-1	1	35	35	31	-4	-1	2	63	64	60	-4
0.4500	0.4500	-1	1	38	38	33	-5	-1	3	66	68	67	-1
0.5000	0.5000	5	0	41	46	52	6	5	2	68	75	82	7

TABLAS 5.9.69

TCTOETi412								TCTOETp412					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.0500	-2	-1	5	2	2	0	-2	-4	12	6	6	0
0.1000	0.1000	-5	-5	11	1	2	1	-6	-7	23	10	9	-1
0.1500	0.1500	-7	-7	16	2	4	2	-8	-10	33	15	14	-1
0.2000	0.2000	-8	-7	20	5	9	4	-9	-11	42	22	22	0
0.2500	0.2500	-6	-6	24	12	17	5	-6	-10	49	33	33	0
0.3000	0.3000	-3	-4	28	21	25	4	-3	-7	55	45	44	-1
0.3500	0.3500	-1	-2	32	29	30	1	-1	-3	60	56	54	-2
0.4000	0.4000	-1	1	35	35	31	-4	-1	1	63	63	60	-3
0.4500	0.4500	-1	1	38	38	33	-5	-1	3	65	67	67	0
0.5000	0.5000	5	0	41	46	52	6	5	4	66	75	82	7

TABLAS 5.9.70

Contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas calculadas con H4 para el corte 12.

TCTOETi412							TCTOETp412				
x_1	x_2	ϵ_{ncA}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{ncB}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{ncC}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{ncA}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{ncB}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{ncC}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
0.0000	0.0000	0.0	0.0	0	0	0	0.0	0.0	0.0	0	0
0.0500	0.0500	4.9	-0.7	-6.3	-2	2	7.8	0.5	-12.1	-4	6
0.1000	0.1000	9.9	-2.2	-12.0	-4	3	15.6	-0.2	-22.8	-7	9
0.1500	0.1500	14.8	-4.1	-16.7	-6	6	23.3	-1.8	-31.4	-10	14
0.2000	0.2000	19.6	-6.6	-19.7	-7	12	30.7	-4.5	-37.2	-11	22
0.2500	0.2500	24.3	-9.6	-20.7	-6	20	37.6	-8.3	-39.4	-10	33
0.3000	0.3000	28.6	-13.5	-19.6	-4	26	44.0	-13.5	-37.8	-7	45
0.3500	0.3500	32.7	-18.1	-16.7	-2	29	49.7	-20.2	-32.8	-3	54
0.4000	0.4000	36.2	-23.5	-12.5	0	30	54.4	-28.6	-25.1	1	61
0.4500	0.4500	38.8	-30.0	-7.4	1	33	57.2	-38.8	-14.8	3	67
0.5000	0.5000	39.0	-38.2	0.0	1	52	56.6	-52.1	0.0	5	82

CORTE 13

El comportamiento de los excesos dieléctricos en este corte coincide con el que se observa en el corte 12 descrito antes (Tablas 5.9.71 a 5.9.74 y Gráficos 5.9.27 y 5.9.28):

TABLA 5.9.71-74

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.71

TCTOETi113								TCTOETp113					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	1	7	6	14	14	0	2	8	14	24	25	1
0.8000	0.1000	1	8	14	23	23	0	2	13	28	43	42	-1
0.7000	0.1500	1	8	21	30	29	-1	1	12	43	56	54	-2
0.6000	0.2000	0	5	28	33	32	-1	0	9	54	63	60	-3
0.5000	0.2500	0	2	32	34	33	-1	0	5	60	65	61	-4
0.4000	0.3000	0	-2	33	31	31	0	-1	0	61	60	57	-3
0.3000	0.3500	-1	-3	30	26	27	1	-2	-3	55	50	47	-3
0.2000	0.4000	-3	-4	24	17	20	3	-3	-5	43	35	34	-1
0.1000	0.4500	-3	-4	14	7	10	3	-4	-4	24	16	19	3
0.0000	0.5000	2	0	0	2	1	-1	2	0	0	2	3	1

TABLAS 5.9.72

TCTOETi213								TCTOETp213					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{nc}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	1	7	6	14	14	0	2	9	14	25	25	0
0.8000	0.1000	1	8	14	23	23	0	2	11	30	43	42	-1
0.7000	0.1500	1	8	21	30	29	-1	1	11	44	56	54	-2
0.6000	0.2000	0	5	28	33	32	-1	0	8	55	63	60	-3
0.5000	0.2500	0	2	32	34	33	-1	0	2	62	64	61	-3
0.4000	0.3000	0	-2	33	31	31	0	-1	-1	62	60	57	-3
0.3000	0.3500	-1	-3	30	26	27	1	-2	-5	57	50	47	-3
0.2000	0.4000	-3	-4	24	17	20	3	-3	-7	44	34	34	0
0.1000	0.4500	-3	-4	14	7	10	3	-4	-6	25	15	19	4
0.0000	0.5000	2	0	0	2	1	-1	2	-1	0	1	3	2

GRAFICO 5.9.27: TCTOETi413
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS

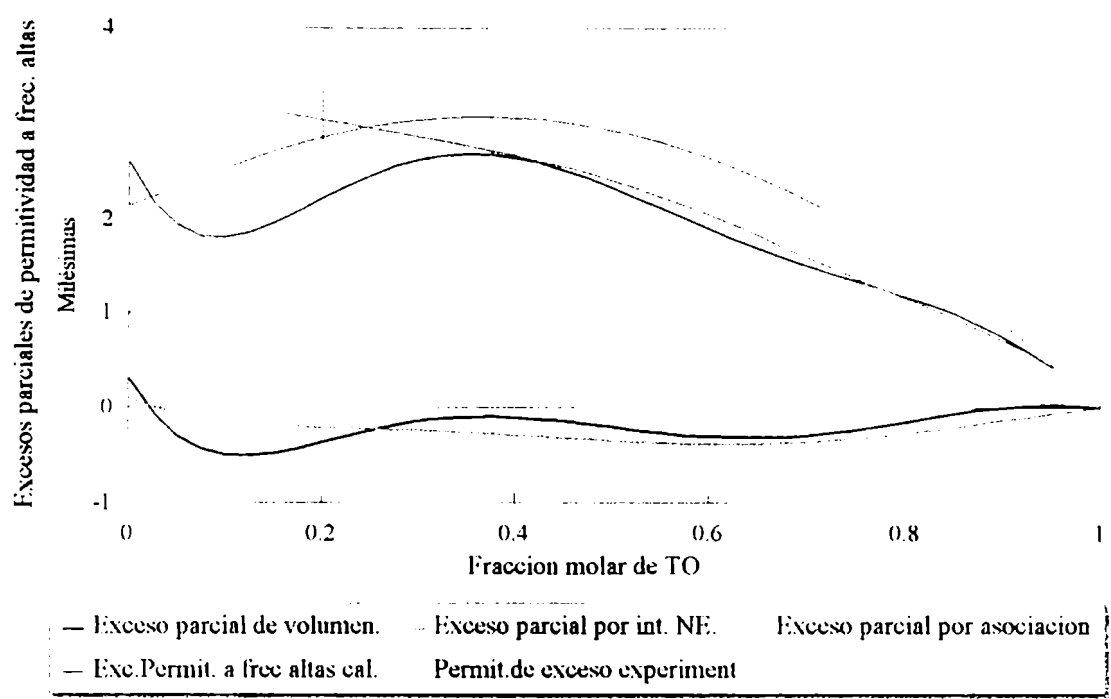
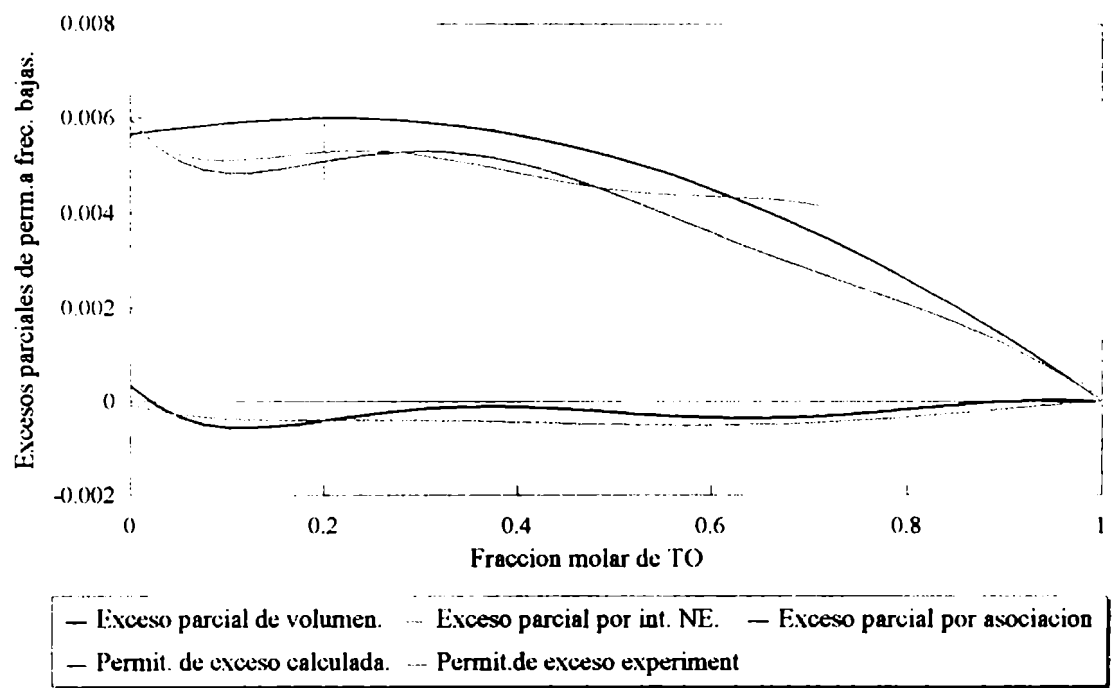


GRAFICO 5.9.28: TCTOETp413
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



TABLAS 5.9.73

TCTOETi313								TCTOETp313					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	1	6	6	13	14	1	2	9	13	24	25	1
0.8000	0.1000	1	9	13	23	23	0	2	12	28	42	42	0
0.7000	0.1500	1	7	21	29	29	0	1	12	42	55	54	-1
0.6000	0.2000	0	5	27	32	32	0	0	9	53	62	60	-2
0.5000	0.2500	0	2	31	33	33	0	0	4	60	64	61	-3
0.4000	0.3000	0	-1	32	31	31	0	-1	1	60	60	57	-3
0.3000	0.3500	-1	-4	29	24	27	3	-2	-4	55	49	47	-2
0.2000	0.4000	-3	-5	23	15	20	5	-3	-8	43	32	34	2
0.1000	0.4500	-3	-6	13	4	10	6	-4	-7	24	13	19	6
0.0000	0.5000	2	0	0	2	1	-1	2	0	0	2	3	1

TABLAS 5.9.74

TCTOETi413								TCTOETp413					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
1.0000	0.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.9000	0.0500	1	11	1	13	14	1	2	8	14	24	25	1
0.8000	0.1000	1	9	13	23	23	0	2	12	29	43	42	-1
0.7000	0.1500	1	7	21	29	29	0	1	11	43	55	54	-1
0.6000	0.2000	0	5	27	32	32	0	0	8	54	62	60	-2
0.5000	0.2500	0	2	31	33	33	0	0	3	61	64	61	-3
0.4000	0.3000	0	-1	32	31	31	0	-1	-1	62	60	57	-3
0.3000	0.3500	-1	-4	29	24	27	3	-2	-5	56	49	47	-2
0.2000	0.4000	-3	-5	23	15	20	5	-3	-9	43	31	34	3
0.1000	0.4500	-3	-5	13	5	10	5	-4	-8	25	13	19	6
0.0000	0.5000	2	0	0	2	1	-1	2	-1	0	1	3	2

TABLAS 5.9.75

Contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas calculadas con H4 para el corte 13.

TCTOETi413							TCTOETp413				
x_1	x_2	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
0.0000	1.0000	0.0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0.0	0	0
0.0500	0.9000	5.7	-6.8	-0.2	-1	7	8.0	-35.1	-2.8	-30	12
0.1000	0.8000	10.9	-12.3	-1.4	-3	12	15.2	-58.7	-7.2	-51	20
0.1500	0.7000	15.9	-16.5	-3.3	-4	16	22.2	-72.6	-12.5	-63	28
0.2000	0.6000	20.7	-19.0	-5.9	-4	21	28.9	-78.5	-18.5	-68	36

TABLAS 5.9.75: Continuación.

x_1	x_2	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne A}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne B}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne C}^E$ *10 ⁻⁴	$\epsilon_{ne tot}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴
0.2500	0.5000	25.2	-19.5	-9.5	-4	24	35.5	-78.0	-25.4	-68	44
0.3000	0.4000	29.1	-18.1	-14.1	-3	27	41.7	-71.9	-33.4	-64	49
0.3500	0.3000	32.4	-15.2	-19.8	-3	29	47.3	-60.8	-42.1	-56	51
0.4000	0.2000	34.9	-11.3	-26.2	-3	30	52.5	-45.1	-51.1	-44	51
0.4500	0.1000	37.1	-6.8	-32.5	-2	31	58.0	-25.1	-59.1	-26	51
0.5000	0.0000	39.5	0.0	-38.1	1	27	64.4	0.0	-64.9	-0	59

CORTE 23

La permitividad de exceso a ambas frecuencias es positiva en todo el corte. También en este corte los excesos a bajas frecuencias duplican el valor que muestran a frecuencias ópticas. De la misma manera que en los dos cortes estudiados anteriormente todos los modelos los pueden predecir (Tablas 5.9.76 a 5.9.79 y Gráficos 5.9.29 y 5.9.30).

Los excesos por empaquetamiento se mantienen dentro del error. Los debidos a interacciones no específicas son positivos cuando $x_{10} = x_{ct}$ no superan .3000, para concentraciones mayores se vuelven negativos.

Los excesos debidos a las asociaciones son positivos.

El TC aumenta su polarizabilidad efectiva en la mezcla, en cambio el TO y el ET la disminuyen (Tablas 5.9.80: TCTOETi423 y TCTOETp423)

TABLAS 5.9.76-79

Valores de los excesos parciales a frecuencias ópticas (i) y a frecuencias bajas (p) calculados con las distintas hipótesis (1, 2, 3 ó 4).

TABLAS 5.9.76

TCTOETi123								TCTOETp123					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴	$\epsilon_{\Delta v}^E$ *10 ⁻⁴	ϵ_{ne}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{aso}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{cal}^E *10 ⁻⁴	ϵ_{exp}^E *10 ⁻⁴	Difer. *10 ⁻⁴
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	0	-1	9	8	8	0	0	-1	14	13	12	-1
0.1000	0.8000	-2	-2	17	13	13	0	-2	-3	27	22	20	-2

TABLAS 5.9.76: Continuación.

x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.1500	0.7000	-3	-4	23	16	16	0	-3	-4	37	30	28	-2
0.2000	0.6000	-3	-4	27	20	19	-1	-3	-5	46	38	36	-2
0.2500	0.5000	-2	-4	30	24	24	0	-2	-4	52	46	44	-2
0.3000	0.4000	-1	-2	31	28	28	0	-1	-3	56	52	49	-3
0.3500	0.3000	-1	-3	31	27	29	2	-2	-1	58	55	51	-4
0.4000	0.2000	-4	-2	30	24	26	2	-4	-1	58	53	50	-3
0.4500	0.1000	-5	-1	26	20	21	1	-5	0	56	51	50	-1
0.5000	0.0000	3	2	22	27	26	-1	3	4	53	60	59	-1

TABLAS 5.9.77

TCTOETi223								TCTOETp223					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	0	-1	9	8	8	0	0	-1	14	13	12	-1
0.1000	0.8000	-2	-2	17	13	13	0	-2	-3	27	22	20	-2
0.1500	0.7000	-3	-4	23	16	16	0	-3	-5	37	29	28	-1
0.2000	0.6000	-3	-4	27	20	19	-1	-3	-6	46	37	36	-1
0.2500	0.5000	-2	-3	30	25	24	-1	-2	-5	52	45	44	-1
0.3000	0.4000	-1	-2	31	28	28	0	-1	-4	57	52	49	-3
0.3500	0.3000	-1	-2	31	28	29	1	-2	-4	60	54	51	-3
0.4000	0.2000	-4	-2	30	24	26	2	-4	-4	61	53	50	-3
0.4500	0.1000	-5	-1	26	20	21	1	-5	-5	60	50	50	0
0.5000	0.0000	3	2	22	27	26	-1	3	0	57	60	59	-1

TABLAS 5.9.78

TCTOETi323								TCTOETp323					
x_1	x_2	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{\Delta v}^E$ $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{nc}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{aso}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{cal}^E $\cdot 10^{-4}$	ϵ_{exp}^E $\cdot 10^{-4}$	Difer. $\cdot 10^{-4}$
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	0	-2	9	7	8	1	0	-1	14	13	12	-1
0.1000	0.8000	-2	-2	16	12	13	1	-2	-4	27	21	20	-1
0.1500	0.7000	-3	-4	22	15	16	1	-3	-5	37	29	28	-1
0.2000	0.6000	-3	-4	26	19	19	0	-3	-5	45	37	36	-1
0.2500	0.5000	-2	-4	29	23	24	1	-2	-5	52	45	44	-1
0.3000	0.4000	-1	-4	31	26	28	2	-1	-4	56	51	49	-2
0.3500	0.3000	-1	-3	30	26	29	3	-2	-2	58	54	51	-3
0.4000	0.2000	-4	-3	29	22	26	4	-4	-3	58	51	50	-1
0.4500	0.1000	-5	-3	26	18	21	3	-5	-2	56	49	50	1
0.5000	0.0000	3	2	21	26	26	0	3	5	52	60	59	-1

GRAFICO 5.9.29: TCTOETi423
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS ALTAS

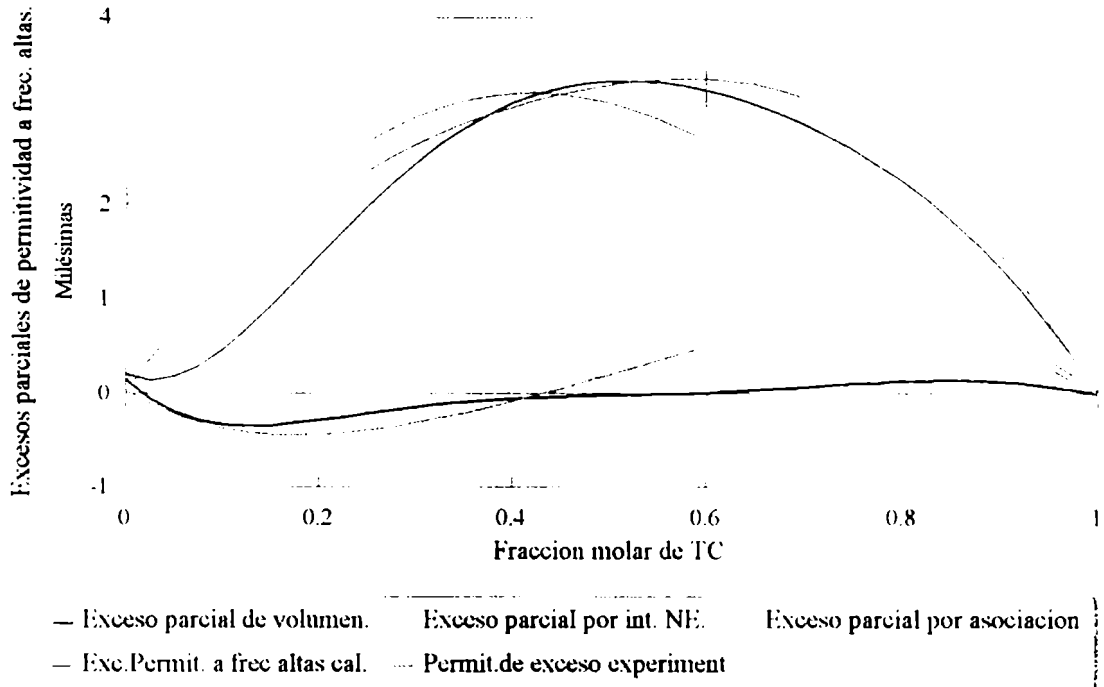
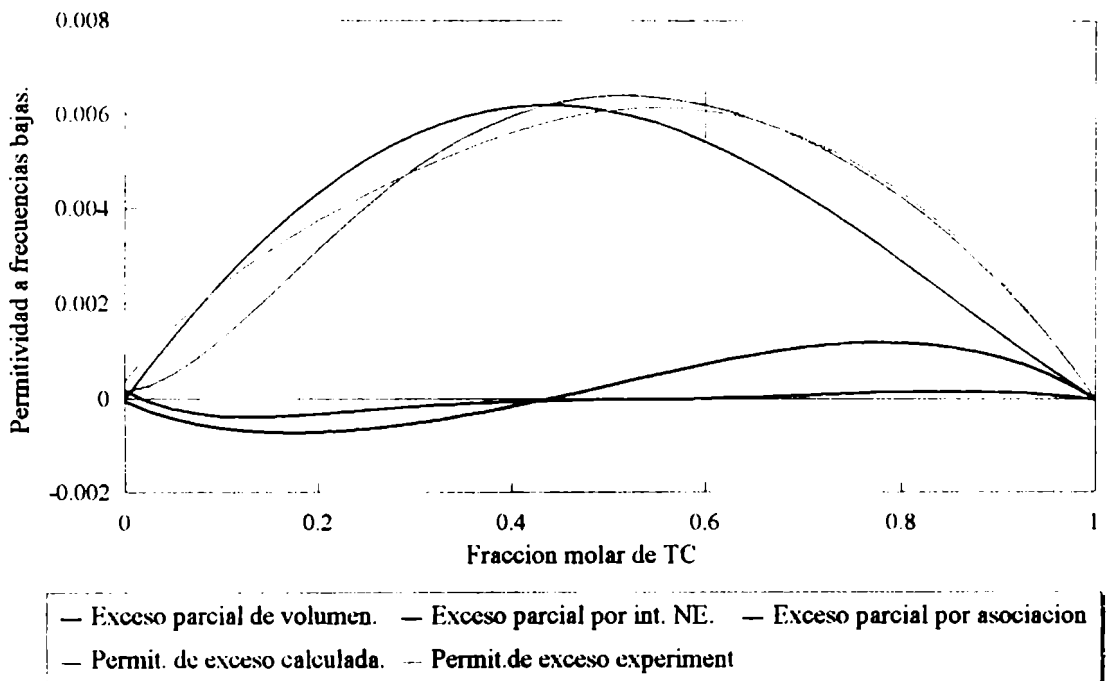


GRAFICO 5.9.30: TCTOETp423
EXCESOS PARCIALES A FRECUENCIAS BAJAS



TABLAS 5.9.79

TCTOETi423								TCTOETp423					
x_1	x_2	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$	$\epsilon^E_{\Delta v} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{aso} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{cal} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	Difer. $* 10^{-4}$
0.0000	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0500	0.9000	0	-2	9	7	8	1	0	-2	14	12	12	0
0.1000	0.8000	-2	-2	16	12	13	1	-2	-3	26	21	20	-1
0.1500	0.7000	-3	-4	22	15	16	1	-3	-6	37	28	28	0
0.2000	0.6000	-3	-4	26	19	19	0	-3	-6	45	36	36	0
0.2500	0.5000	-2	-4	29	23	24	1	-2	-6	52	44	44	0
0.3000	0.4000	-1	-4	31	26	28	2	-1	-5	57	51	49	-2
0.3500	0.3000	-1	-3	30	26	29	3	-2	-4	59	53	51	-2
0.4000	0.2000	-4	-3	29	22	26	4	-4	-5	60	51	50	-1
0.4500	0.1000	-5	-2	25	18	21	3	-5	-6	59	48	50	2
0.5000	0.0000	3	2	21	26	26	0	3	0	57	60	59	-1

TABLAS 5.9.80

Contribución de cada componente al exceso parcial debido a las interacciones no-específicas calculadas con H4 para el corte 23.

TCTOETi423							TCTOETp423				
x_1	x_2	$\epsilon^E_{ne A} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne B} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne C} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne tot} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne A} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne B} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne C} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{ne tot} * 10^{-4}$	$\epsilon^E_{exp} * 10^{-4}$
1.0000	0.0000	0.0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0.0	0	0
0.9000	0.0500	20.7	-6.9	-7.7	6	15	32.2	-9.5	-13.6	9	25
0.8000	0.1000	33.6	-12.1	-13.5	8	26	52.4	-16.3	-24.0	12	42
0.7000	0.1500	40.4	-15.5	-17.5	7	32	62.7	-20.4	-31.4	11	54
0.6000	0.2000	42.3	-17.3	-19.8	5	33	65.4	-22.0	-35.8	8	61
0.5000	0.2500	40.4	-17.7	-20.3	2	33	62.3	-21.5	-37.4	3	62
0.4000	0.3000	35.7	-17.0	-19.2	-1	30	54.8	-19.5	-36.6	-1	57
0.3000	0.3500	28.9	-15.5	-16.8	-3	26	44.1	-16.1	-33.5	-6	47
0.2000	0.4000	20.4	-13.1	-12.9	-6	20	30.9	-11.4	-28.3	-9	34
0.1000	0.4500	10.6	-8.7	-7.2	-5	11	16.0	-4.1	-20.2	-8	19
0.0000	0.5000	0.0	-0.8	1.4	1	1	0.0	7.7	-8.0	-0	3

Tanto a frecuencias ópticas como a frecuencias bajas, la polarizabilidad efectiva del TC aumenta en la solución con respecto a la que tenía en el estado puro; en cambio, las polarizabilidades efectivas del tolueno y del etilbenceno disminuyen en el sistema ternario.

Si se considera la contribución al exceso en permitividad de las interacciones no-específicas parciales de cada componente, en una fracción equimolar, se observa que mientras el TO y el ET aportan valores negativos, ambos del mismo orden, los valores

para el TC son positivos y duplican cada una de las contribuciones individuales de los otros dos componentes. La suma total es negativa pero tan chica que queda dentro del error experimental.

Los excesos dieléctricos a ambas frecuencias, para este sistema ternario, pueden obtenerse teóricamente a partir de la descripción de las mezclas binarias, porque éstas pueden explicarse en forma completa con la teoría.

OBSERVACIONES

Es interesante notar que en los sistemas binarios TC+TO, TC+ET y TO+ET y en la solución ternaria de TC+TO+ET, la introducción de la anisotropía no hace cambiar sustancialmente ni la predicción de los excesos totales ni las contribuciones parciales. Esto se puede ver fácilmente cuando se comparan los nuevos valores con los calculados considerando cavidad esférica.

Sin embargo la introducción de anisotropía provoca cambios en el valor del momento dipolar de moléculas polares tanto en el estado puro como también en los complejos que ellas forman.

La consideración del volumen molar parcial de cada componente en la mezcla como punto de partida para la elección del tamaño de la cavidad no influye tampoco en los sistemas señalados porque presentan bajos volúmenes de exceso, por lo tanto sus volúmenes molares parciales son similares a los que muestran en el estado puro y el cálculo de las polarizabilidades efectivas no varía.

Si se estudian las soluciones binarias TC+CX, TO+CX y ET+CX y las mezclas ternarias TC+TO+CX y TC+ET+CX se comprueba que en todas ellas los excesos en volumen molar son grandes y las propiedades dieléctricas de exceso experimentales se apartan de los predichos con la teoría de Onsager con H1 o H2.

El cambio en el tamaño de la cavidad dieléctrica haciéndolo coincidir con el volumen molar parcial (H3 y H4) produce una sensible mejora en la predicción porque debido a que la descripción de los campos locales es más acertada, los valores teóricos representan más adecuadamente los datos experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

1. N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price and M. Davies, "*Dielectric Properties and Molecular Behaviour*", Van Nostrand Reinhold Co., London, 1969.
2. A. H. Buep and M. Barón, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 840-843
3. A. H. Buep, M. B. Rebollo Paz and J. L. Touron, *J. Mol. Liquids*, 45 (1990) 237-252.
4. A. H. Buep, *J. Mol. Liquids*, 51 (1992) 279-306.
5. M. Costas and D. Patterson, *Thermochimica Acta*, 120 (1987), 161-181.
6. L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1486-1493.
7. a) Th. G. Scholte, *Physica*, XV (1949), 5-6, 437-449.
b) C. J. Böttcher, "*Theory of Electric Polarization*", Elsevier, Amsterdam, 1953, Vol.1, pp. 181-189.
c) C. Grosse and J. L. Greffe, *Le Journal de Physique*, 37 (1976) 115-121.
d) M. A. Acuña de Molina, P. Brito and C. Grosse, *An. Asoc. Quim. Argentina*, 74(2) (1986) 199-206.
e) J. J. Stewart, *J. Comput. Aided Mol. Design*, 4 (1990),1
8. a) I. Cibulka, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 47 (1982), 1414.
b) I. Nagata and K. Tamura, *J. Chem. Thermodyn.* 21 (1990), 279.
9. a) J. R. Goates, R. J. Sullivan and J. B. Ott, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 589-595.
b) Y. P. Handa and G. Benson, *Fluid Phase Equilibria*, 4, 261-268 (1980)
c) R. Tanaka, *J. Chem. Thermodynamics*, 14 (1982) 259-268.
d) M. L. McGlashan, D. Stubbley and H. Watts, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 673-678.
e) P. J. Howell and D. Stubbley, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2489-2493.
f) J. Boerio-Goates, S. R. Goates, J. B. Ott and J. R. Goates, *J. Chem. Thermodynamics*, 17 (1985) 665-670.
g) A. Ahmed, *J. Chem. Society, Faraday Trans. 1*, 69, 540-545 (1973).
h) W. E. Acree, Jr., K. Gholami, D. R. McHan and J. Rytting, *J. Chem. Eng. Data* 30, (1985) 182-183.
i) R. Tanaka, O. Kiyohara, P. J. D'Arcy and G. Benson, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 2262-2267.

- j) A. Qin, D. E. Hoffman and P. Munk, *J. Chem. Eng. Data*, (1992), 37, 61-67.
- k) E. Cebe, D. Kaltenmeier and H. G. Hertz, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, Bd. 140, 181-189 (1984).
- l) A. H. Buep, M. B. Rebollo Paz and M. Barón, *J. Mol. Liquids*, 56 (1993) 333-347.
10. V. Krishna, Sarika, N. Agarwal and V. Vyas, *Asian Journal of Chemistry*, 4, 1, (1992) 120-127.
11. a) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison, "Conformational Analysis", John Wiley & Sons, Inc. 1965. U.S.A.
- b) E. L. Eliel and S. H. Wilen, "Stereochemistry of Organic Compounds" Wiley. Interscience, John Wiley & Sons, Inc. 1994.
- c) H. H. Jaffé and Milton Orchin, "Symetry in Chemistry", John Wiley & Sons, Inc. 1965. U.S.A.
12. T. M. Aminabhavi, L. S. Manjeshwar, S. B. Halligudi and R. H. Balundgi, *Indian J. of Chemistry* 27A, 529-531 (1988).
13. McClellan, A. L., "Tables of experimental dipole moments". Volume 2. Rahara Enterprises, El Cerrito, Ca. 1974.
14. D. V. S. Jain and N. S. Dhar, *Pure & Appl. Chem.* Vol. 66, Num. 3, 399-404 (1994)
15. C. Clement, *J. de Chimie Physique*, 75, 747 (1978).
16. A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, 67, 2102 (1977).
17. C. Sáez, A. Compostizo, R. G. Rubio, A. Crespo Colin and M. Díaz Peña, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82, 1839-1852, (1986).
18. G. Tardajos, E. Aicart, M. Costas and D. Patterson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 82, 2977-2987, (1986)
19. W. F. Hassell and S. Walker, *Transactions of the Faraday Society*, Num. 520, Vol. 62, Part 4, Abril 1966, 861-873.
20. M. Costas, and D. Patterson, *Thermochimica Acta*, (1987), 120, 161-181,

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES FINALES

Al finalizar este trabajo puedo hacer las siguientes reflexiones generales:

1. Para explicar los excesos de por lo menos algunas soluciones multicomponentes es necesario cambiar el volumen de la cavidad dieléctrica para cada especie, por un volumen diferente al de los componentes puros.
2. Considero acertado el criterio de elegir el volumen molar parcial para determinar el volumen de la cavidad en los casos estudiados ya que mejora sustancialmente la coincidencia entre excesos calculados y excesos experimentales. Por otra parte, al reemplazar en el cálculo de las polarizabilidades efectivas, el volumen de la cavidad por el volumen molar parcial de cada componente, se están tomando en cuenta interacciones que de otra manera quedarían fuera de estudio, y que se manifiestan en el volumen molar de exceso. Estas desviaciones del volumen molar respecto de la idealidad, ponen en evidencia interacciones de origen diverso, que afectarán en mayor medida la descripción de aquellas propiedades físicas en las que intervenga directamente el volumen, ya sea globalmente relacionado con la densidad total del sistema o individualmente asociado al volumen de cada componente. Aunque en algunos casos hay pequeños desacuerdos respecto de los excesos experimentales los resultados permiten afirmar que estas contribuciones quedan incluidas en la descripción al cambiar el criterio de elección del tamaño de la cavidad dieléctrica.
3. La elección de la forma elipsoidal para representar a la cavidad dieléctrica en los sistemas examinados no produce cambios significativos en los resultados teóricos por

las siguientes razones: a) las moléculas de las especies que los componen no presentan grandes asimetrías, en consecuencia, la polarizabilidad por distorsión según cada una las tres direcciones del espacio no es muy diferente del promedio de ellas, b) el cálculo de los momentos dipolares del tolueno y del etilbenceno muestra que los valores obtenidos considerando la anisotropía, dan una corrección respecto de la simetría esférica de apenas un 8% para ambos, siendo mayor en el tolueno y menor en el etilbenceno. En casos de marcadas asimetrías, donde las correcciones en el momento dipolar y en la polarizabilidad son importante, es posible suponer que la influencia de esas correcciones sea determinante para la ulterior descripción del comportamiento dieléctrico.

4. La búsqueda de una mezcla binaria dieléctricamente ideal basada en consideraciones acerca de la forma y propiedades físicas de los componentes, tuvo éxito ya que encontré que el sistema binario TO+ET conforma una solución quasi-ideal.
5. En cuanto a la creación/destrucción de orden, pueden alcanzarse resultados preliminares si se dispone de información suficiente para los componentes puros, como en el caso de las mezclas binarias TO+CX y ET+CX y del sistema ternario TC+TO+ET, que no obstante deberán ser confirmados por otros métodos.
6. Pude comprobar que las soluciones ternarias estudiadas pueden representarse aceptablemente bien aplicando el tratamiento general, con la suposición de que no se forman nuevos complejos, si se conoce completamente el comportamiento de las soluciones binarias, ya que los apartamiento se presentaron en las zonas donde las binarias no podían ser completamente explicadas.
7. El método propuesto para calcular el volumen de la cavidad fue efectivo y resultó eficiente para determinar momentos dipolares de líquidos puros, aún en los casos de altos momentos dipolares, pudiéndose determinar con el modelo utilizado, cuál es el radio de la cavidad dieléctrica. No obstante sería conveniente una fundamentación teórica para interpretar el significado físico que pudiera tener el parámetro z .

Los resultados indican que se deben continuar las investigaciones sobre los mecanismos de interacción en sistemas multicomponentes, con métodos dieléctricos que proporcionen medidas de alta precisión. A estos efectos se requiere una gran cantidad de trabajo experimental para aprovechar la potencialidad de estas mediciones.

APLICACIONES

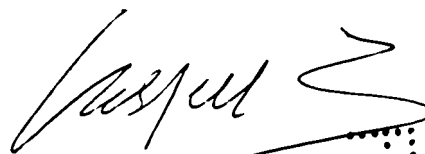
1. El método sugerido para determinar el volumen de la cavidad dieléctrica en líquidos puros, podría ser utilizado para resolver problemas de geometría molecular en sustancias de interés farmacológico.
2. Establecer criterios de elección en casos de solventes, vehículos y fluidos industriales, en general, que deban reunir determinadas propiedades.
3. El método para determinar volúmenes molares parciales, es general y puede ser extendido sin dificultad a sistemas multicomponentes.
4. Aplicación a sistemas en los que un componente sea fuertemente polar (alcoholes).
5. Ampliar el conocimiento acerca del entorno molecular mediante la relación entre la permitividad del medio y el volumen molar.

FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Dentro de las futuras líneas de investigación sugiero las siguientes:

1. Ampliar el espectro de mezclas, por ejemplo en el caso de sistemas sistemas en los que un componente sea fuertemente polar (alcoholes).
2. Aplicación a sistemas en los que se sospeche que las anisotropías son importantes.

3. Profundizar los estudios teóricos para obtener una interpretación del parámetro z usado en el modelo planteado para líquidos puros.
4. Desarrollar un método para soluciones basado en la determinación de z para caracterizar a la cavidad dieléctrica.
5. Estudiar sistemas multicomponentes con la polarizabilidad efectiva obtenida por métodos estadísticos.
6. Estudio de sistemas ternarios por métodos dieléctricos, en los que haya evidencia de formación de complejos A:B:C en solución.
7. Tratar de encontrar una relación entre el volumen molar de exceso y las interacciones no específicas, y su variación con la temperatura.



María Berta REBOLLO PAZ



Director: Dr. Máximo BARÓN

