



ISSN 1850-2512 (impreso)
ISSN 1850-2547 (en línea)

UNIVERSIDAD DE BELGRANO

Documentos de Trabajo

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Facultad de Ingeniería y Facultad de Tecnología
Informática**

**Propiedades dieléctricas de sistemas líquidos.
Estudio de interacciones en los sistemas
Tetracloruro de Carbono + Benceno, + Tolueno y
+ P-Xileno**

N° 262

Adrián H. Buep y José L. Tourón

Departamento de Investigaciones
Febrero 2011

Universidad de Belgrano
Zabala 1837 (C1426DQ6)
Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina
Tel.: 011-4788-5400 int. 2533
e-mail: invest@ub.edu.ar
url: <http://www.ub.edu.ar/investigaciones>

Adrián H. Buep^a y José L. Tourón

^a Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Facultad de Ingeniería y Facultad de Tecnología Informática. Universidad de Belgrano-Villanueva 1324, C.P. 1426 - Buenos Aires - Argentina
e-mail: adrian.buep@comunidad.ub.edu.ar

Palabras Claves: Permitividad de Mezclas, Propiedades Dieléctricas de Exceso, Mezclas Binarias, Complejos de transferencia de carga.

Resumen

A partir de medidas de densidad (δ), permitividad estática (ϵ) e índice de refracción (n_D) en el rango completo de concentraciones a 298.15K se calcularon los volúmenes molares de exceso (V_M^E) y las propiedades dieléctricas de exceso (ϵ^E y $n_D^{2^E}$) de las mezclas de Tetracloruro de Carbono (CCl_4) + Benceno (C_6H_6), + Tolueno ($C_6H_5CH_3$) y + p-Xileno ($p-(CH_3)_2C_6H_4$). Los valores de las propiedades dieléctricas de exceso obtenidos en las distintas mezclas fueron ajustados de dos maneras distintas, una utilizando un modelo desarrollado para explicar los apartamientos de la idealidad y otra usando la ecuación de Redlich-Kister. Con el primer ajuste se obtuvieron las constantes de equilibrio de asociación de los complejos formados en las mezclas y sus respectivas polarizabilidades electrónicas y momentos dipolares.

1. Introducción

En trabajos previos de los autores se han desarrollado estudios teóricos y experimentales del comportamiento dieléctrico de mezclas binarias líquidas [1-4]. Continuando con el trabajo de investigación de asociaciones intermoleculares en líquidos en el presente trabajo se reportan medidas de permitividad, índice de refracción y densidad para las mezclas de $CCl_4 + C_6H_6$, $+ C_6H_5CH_3$ y $+ p-(CH_3)_2C_6H_4$ en el rango completo de concentraciones a 298.15K. Estas mezclas son de considerable interés debido a que en ellas el apartamiento de la idealidad proviene no solamente de las fuerzas de dispersión, dipolares o inductivas, sino que también proviene de interacciones específicas que llevan a la formación de complejos de transferencia de carga entre el nivel 3d vacante del átomo de cloro en el CCl_4 y la nube π de los hidrocarburos aromáticos [5, 6]. En particular los estudios de la permitividad estática de soluciones tiene la ventaja de que los valores experimentales son muy sensibles a la existencia de los distintos productos de interacción que puedan formarse en las mezclas [7].

Los valores experimentales de densidad (δ), permitividad estática (ϵ) e índice de refracción (n_D) son utilizados para calcular el volumen molar de exceso (V_M^E), la permitividad estática de exceso (ϵ^E) y el exceso del cuadrado del índice de refracción ($n_D^{2^E}$). Estos últimos valores son luego ajustados utilizando, por un lado, el método de Redlich-Kister [8] y, por el otro, un modelo desarrollado para explicar los excesos dieléctricos de mezclas teniendo en cuenta todas las especies presentes en la misma [3].

2. Sección experimental

Materiales. Los líquidos fueron doblemente destilados y mantenidos en recipientes oscuros bajo nitrógeno seco. El benceno, el tolueno y el p-xileno fueron refluados con sodio metálico. La pureza obtenida por GPC es mayor al 99.9 mol%. En todas las destilaciones sólo la parte media fue retenida. En la Tabla I se muestran los valores medidos de densidad, permitividad estática e índice de refracción para los líquidos puros a 298.15K junto a valores de la literatura.

Tabla I: Permitividades estáticas (ϵ), índices de refracción (n_D) y densidades (δ) de los líquidos puros a 298.15K

Componente	ϵ	ϵ	n_D	n_D	δ (g/cm ³)	δ (g/cm ³)
	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
CCl_4	2.2279	2.2276 ^a	1.45739	1.45734 ^b	1.58436	1.58433 ^b
C_6H_6	2.2727	2.2730 ^a	1.49769	1.49792 ^c	0.87372	0.87370 ^c
$C_6H_5CH_3$	2.3757	2.3759 ^d	1.49405	1.49404 ^b	0.86224	0.86224 ^b
$p-(CH_3)_2C_6H_4$	2.2618	2.2612 ^e	1.49312	1.49314 ^b	0.85673	0.85672 ^b

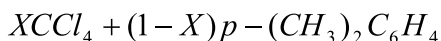
^a Ref. [9], ^b Ref. [10], ^c Ref. [11], ^d Ref. [12], ^e Ref. [13].

Mediciones. Las soluciones fueron preparadas mediante pesadas en una balanza Mettler cuya precisión es de 5×10^{-5} g. El error en la fracción molar resulta ser menor a 1×10^{-4} . La temperatura de todas las mediciones fue controlada dentro de 1×10^{-2} K. Las densidades fueron determinadas con un picnómetro [14] y el error estimado es menor a 5×10^{-5} g/cm³. La permitividad estática fue obtenida empleando el método de batido heterodino [12]. Las mediciones fueron realizadas a 100kHz con un error menor a 2×10^{-4} para todas las concentraciones. El índice de refracción para la luz de sodio fue medido en un refractómetro de precisión Bausch & Lomb con un error menor a 5×10^{-5} .

Los datos experimentales de los líquidos puros y de todas las soluciones fueron medidos cuatro veces y los resultados promediados se muestran en la Tabla II.

Tabla II: Permitividades estáticas (ϵ), índices de refracción (n_D) y densidades (δ) de los distintos sistemas a 298.15K

X	Φ	ϵ	n_D	δ (g/cm ³)
$XCCl_4 + (1 - X)C_6H_6$				
0.0812	0.0876	2.2719	1.49452	0.93596
0.1509	0.1618	2.2702	1.49169	0.98869
0.2197	0.2342	2.2682	1.48894	1.04010
0.2988	0.3164	2.2655	1.48582	1.09854
0.3726	0.3921	2.2629	1.48283	1.15231
0.4880	0.5086	2.2578	1.47819	1.23513
0.5600	0.5802	2.2543	1.47540	1.28603
0.6337	0.6526	2.2507	1.47230	1.33747
0.7216	0.7379	2.2458	1.46879	1.39807
0.8103	0.8227	2.2408	1.46522	1.45834
0.8958	0.9032	2.2353	1.46163	1.51561
0.9502	0.9540	2.2317	1.45945	1.55166
$XCCl_4 + (1 - X)C_6H_5CH_3$				
0.0426	0.0389	2.3714	1.49295	0.89036
0.1038	0.0952	2.3646	1.49126	0.93113
0.1884	0.1742	2.3544	1.48879	0.98827
0.2677	0.2493	2.3449	1.48624	1.04262
0.3567	0.3350	2.3334	1.48349	1.10457
0.4329	0.4095	2.3230	1.48091	1.15842
0.5124	0.4884	2.3114	1.47799	1.21543
0.6018	0.5786	2.2981	1.47460	1.28059
0.6901	0.6692	2.2841	1.47111	1.34598
0.7754	0.7583	2.2694	1.46762	1.41023
0.8652	0.8536	2.2536	1.46371	1.47895
0.9479	0.9430	2.2379	1.45983	1.54331



0.0526	0.0417	2.2611	1.49187	0.88703
0.1246	0.1003	2.2603	1.49012	0.92965
0.2078	0.1705	2.2596	1.48783	0.98082
0.2876	0.2403	2.2580	1.48559	1.03138
0.3734	0.3183	2.2565	1.48302	1.08811
0.4536	0.3941	2.2543	1.48046	1.14321
0.5321	0.4712	2.2518	1.47780	1.19927
0.6208	0.5619	2.2486	1.47453	1.26531
0.7146	0.6624	2.2445	1.47083	1.33839
0.7986	0.7565	2.2404	1.46716	1.40693
0.8643	0.8331	2.2368	1.46418	1.46272
0.9405	0.9253	2.2319	1.46048	1.52990

3. Resultados y discusión

A partir de los datos experimentales de permitividad estática, índice de refracción para la línea D del sodio y densidad se calcularon los valores de exceso por medio de las siguientes relaciones [15, 16]:

$$\varepsilon^E = \varepsilon - (\varepsilon_A \Phi_A^0 + \varepsilon_B \Phi_B^0) = \varepsilon - \varepsilon^{ID} \quad (1)$$

$$n_D^{2E} = n_D^2 - (n_{DA}^2 \Phi_A^0 + n_{DB}^2 \Phi_B^0) = n_D^2 - n_D^{2ID} \quad (2)$$

$$V_M^E = \frac{(M_A X_A^0 + M_B X_B^0)}{\delta} - \frac{M_A X_A^0}{\delta_A} - \frac{M_B X_B^0}{\delta_B} = \frac{(M_A X_A^0 + M_B X_B^0)}{\delta} - V_M^{EID} \quad (3)$$

en donde los símbolos M_Z , Φ_Z^0 y X_Z^0 ($Z = A, B$) representan respectivamente peso molecular, fracción en volumen ideal y fracción molar de los componentes de la mezcla. Los subscripts A y B se refieren a los componentes puros. Las expresiones ε^{ID} , n_D^{2ID} y V_M^{EID} corresponden a la definición de mezcla ideal.

Los errores en los excesos ε^E , n_D^{2E} y V_M^E para todas las concentraciones son respectivamente menores a 4×10^{-4} , 3×10^{-4} y 3×10^{-3} ml/mol.

En la Tabla III se muestran los valores de los excesos calculados con las ecuaciones 1, 2 y 3 para las tres mezclas.

Tabla III: Permitividad estática de exceso (ε^E), exceso del cuadrado del índice de refracción (n_D^{2E}) y volumen molar de exceso (V_M^E) de los distintos sistemas a 298.15K

X	Φ	ε^E	n_D^{2E}	V_M^E (ml/mol)
$XCCl_4 + (1-X)C_6H_6$				
0.0812	0.0876	0.0031	0,0010	-0.001
0.1509	0.1618	0.0048	0.0013	-0.001
0.2197	0.2342	0.0060	0.0018	0.002
0.2988	0.3164	0.0070	0.0023	-0.001
0.3726	0.3921	0.0078	0.0024	0.002
0.4880	0.5086	0.0079	0.0025	0.002
0.5600	0.5802	0.0076	0.0028	0.000
0.6337	0.6526	0.0072	0.0023	0.002
0.7216	0.7379	0.0062	0.0022	0.000
0.8103	0.8227	0.0050	0.0018	-0.001
0.8958	0.9032	0.0031	0.0009	0.000
0.9502	0.9540	0.0017	0.0005	-0.001
$XCCl_4 + (1-X)C_6H_5CH_3$				
0.0426	0.0389	0.0015	0.0009	-0.007
0.1038	0.0952	0.0030	0.0020	-0.016
0.1884	0.1742	0.0045	0.0032	-0.028
0.2677	0.2493	0.0061	0.0037	-0.034
0.3567	0.3350	0.0072	0.0048	-0.039
0.4329	0.4095	0.0078	0.0052	-0.041
0.5124	0.4884	0.0079	0.0051	-0.041
0.6018	0.5786	0.0079	0.0049	-0.042
0.6901	0.6692	0.0073	0.0044	-0.036
0.7754	0.7583	0.0058	0.0038	-0.031
0.8652	0.8536	0.0041	0.0026	-0.020
0.9479	0.9430	0.0016	0.0010	-0.009
$XCCl_4 + (1-X)p-(CH_3)_2C_6H_4$				
0.0526	0.0417	0.0007	0.0007	0.004
0.1246	0.1003	0.0019	0.0016	0.010
0.2078	0.1705	0.0036	0.0022	0.018
0.2876	0.2403	0.0044	0.0029	0.021
0.3734	0.3183	0.0055	0.0035	0.022
0.4536	0.3941	0.0059	0.0039	0.026
0.5321	0.4712	0.0060	0.0042	0.027
0.6208	0.5619	0.0059	0.0041	0.024
0.7146	0.6624	0.0052	0.0038	0.022
0.7986	0.7565	0.0043	0.0029	0,018
0.8643	0.8331	0.0032	0.0022	0.011
0.9405	0.9253	0.0015	0.0011	0.006

Cada conjunto de resultados fue ajustado por cuadrados mínimos, con todos los puntos igualmente pesados, usando la ecuación de Redlich-Kister [8]:

$$Y^E = C_A^0 (1 - C_A^0) \sum_{j=1}^{j=n} a_j (1 - 2C_A^0)^{j-1} \quad (4)$$

en donde Y^E representa a los distintos excesos (ε^E , n_D^{2E} y V_M^E) y C_A^0 representa a las fracciones X_A^0 y Φ_A^0 de la componente A.

En cada caso, el número de coeficientes a_j fue establecido a partir de un examen en la variación de la desviación estándar σ , que viene dada por la siguiente expresión:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (Y_{EXP}^E - Y_{CALC}^E)^2}{(n - m)}} \quad (5)$$

en donde n es el número de datos experimentales de cada mezcla y m el número de coeficientes considerados.

En la Tabla IV se muestran los coeficientes a_j y las desviaciones estándar σ de los tres sistemas.

Tabla IV: Coeficientes a_j y desviaciones estándar σ de los tres sistemas a 298.15K

Y^E	a_1	a_2	a_3	σ
$XCCL_4 + (1 - X)C_6H_6$				
ε^E	0.03139	-0.00102	0.00754	0.00010
n_D^{2E}	0.01061			0.00015
V_M^E	0.0029			0.0013
$XCCL_4 + (1 - X)C_6H_5CH_3$				
ε^E	0.03243			0.00019
n_D^{2E}	0.02079			0.00017
V_M^E	-0.1711			0.0010
$XCCL_4 + (1 - X)p - (CH_3)_2C_6H_4$				
ε^E	0.02404			0.00019
n_D^{2E}	0.01646			0.00012
V_M^E	0.1023			0.0013

En las figuras 1, 2, 3 y 4 se muestran los excesos dieléctricos (ε^E y n_D^{2E}) y los volúmenes molares de exceso (V_M^E) de los tres sistemas en función de la concentración molar de tetracloruro de carbono.

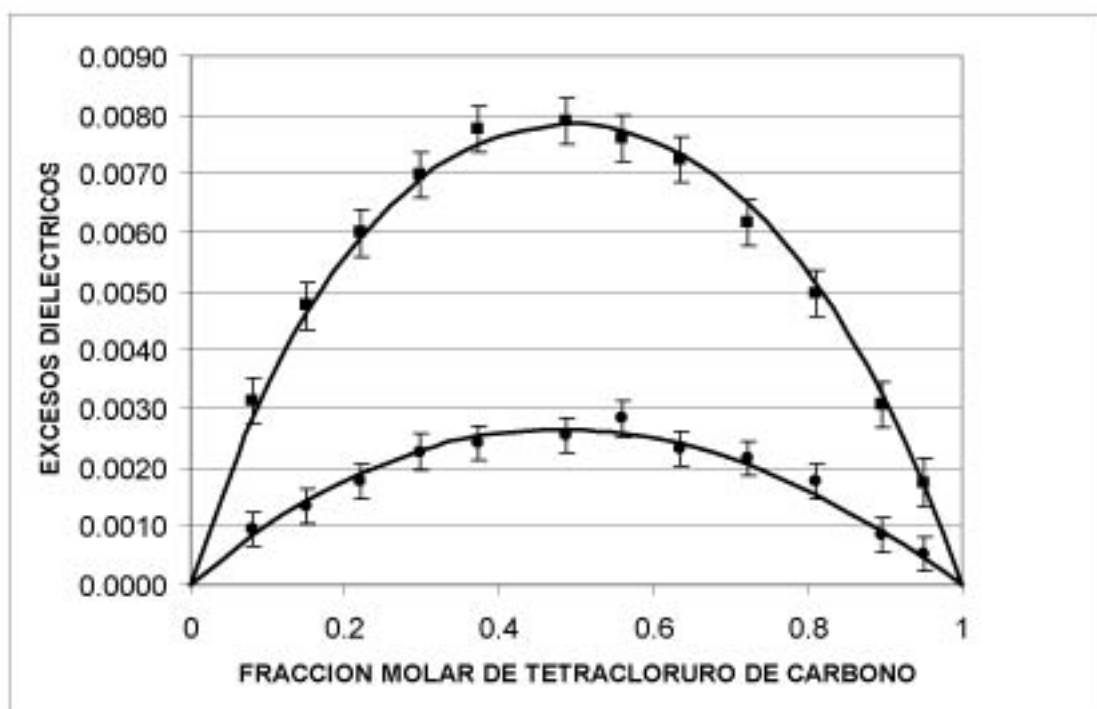


Figura 1: Excesos dieléctricos del sistema $CCl_4 + C_6H_6$ en función de la fracción molar de CCl_4 . Puntos: (■) permitividad estática de exceso (ε^E), (●) exceso del cuadrado del índice de refracción (n_D^{2E}). Líneas: (—) ajuste de datos con la ecuación de Redlich-Kister.

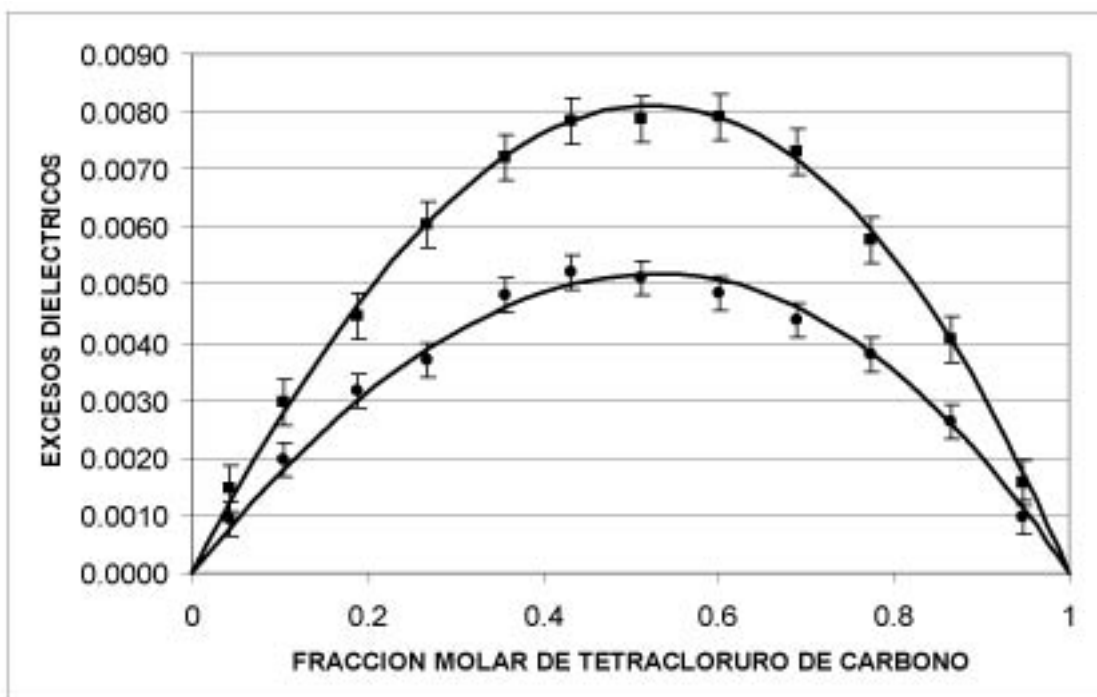


Figura 2: Excesos dieléctricos del sistema $CCl_4 + C_6H_5CH_3$ en función de la fracción molar de CCl_4 . Puntos: (■) permitividad estática de exceso (ε^E), (●) exceso del cuadrado del índice de refracción (n_D^{2E}). Líneas: (—) ajuste de datos con la ecuación de Redlich-Kister.

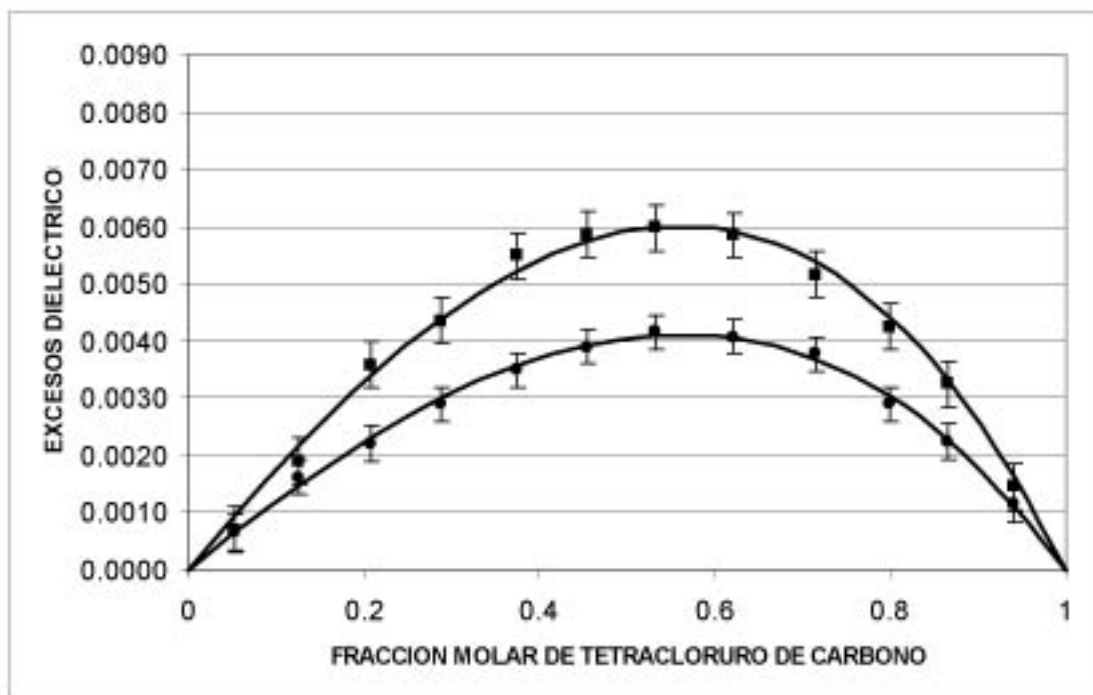


Figura 3: Excesos dieléctricos del sistema $CCl_4 + p - (CH_3)_2 C_6H_4$ en función de la fracción molar de CCl_4 . Puntos: (■) permitividad estática de exceso (ϵ^E), (●) exceso del cuadrado del índice de refracción (n_D^{2E}). Líneas: (—) ajuste de datos con la ecuación de Redlich-Kister.

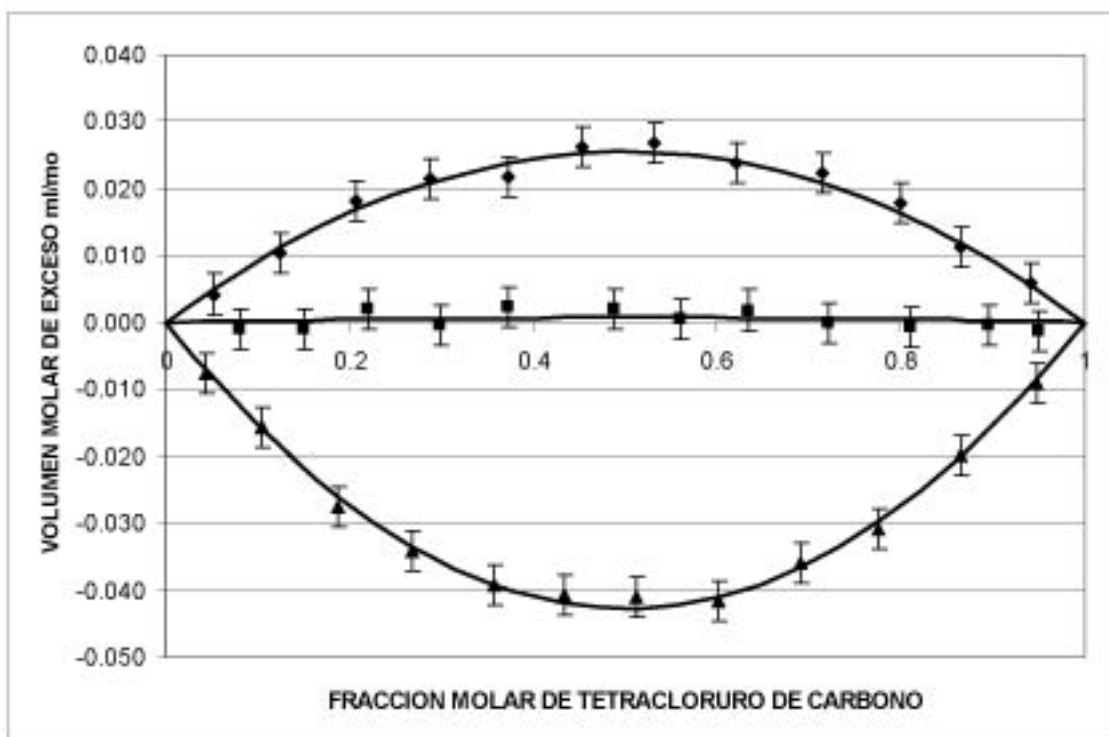


Figura 4: Volumen molar de exceso de los tres sistemas en función de la fracción molar de CCl_4 . Puntos: (■) $CCl_4 + C_6H_6$, (▲) $CCl_4 + C_6H_5CH_3$, (●) $CCl_4 + p - (CH_3)_2 C_6H_4$. Líneas: (—) ajuste de datos con la ecuación de Redlich-Kister.

Un cuidadoso examen de las figuras 1 a 4 y de la Tabla III muestra que los máximos apartamientos de la idealidad se producen alrededor de las concentraciones equimolares, aunque existe una leve asimetría debido a la diferencia en el tamaño de las moléculas. También puede verse que para los tres sistemas ε^E y n_D^{2E} son positivos en todo el rango de concentraciones. Este no es el caso de V_M^E porque es levemente negativo para el sistema $CCl_4 + C_6H_5CH_3$, levemente positivo para el sistema $CCl_4 + p-(CH_3)_2C_6H_4$ y aproximadamente nulo para el sistema $CCl_4 + C_6H_6$.

La magnitud de ε^E para las tres soluciones sigue la secuencia: $CCl_4 + C_6H_5CH_3 \approx CCl_4 + C_6H_6 > CCl_4 + p-(CH_3)_2C_6H_4$. En cambio la magnitud de n_D^{2E} sigue la secuencia: $CCl_4 + C_6H_5CH_3 > CCl_4 + p-(CH_3)_2C_6H_4 > CCl_4 + C_6H_6$. Los valores absolutos de V_M^E siguen una secuencia similar a la anterior: $CCl_4 + C_6H_5CH_3 > CCl_4 + p-(CH_3)_2C_6H_4 > CCl_4 + C_6H_6$.

En la figura 5 se muestran los valores de $\varepsilon^E - n_D^{2E}$ en función de la fracción molar de CCl_4 para los tres sistemas.

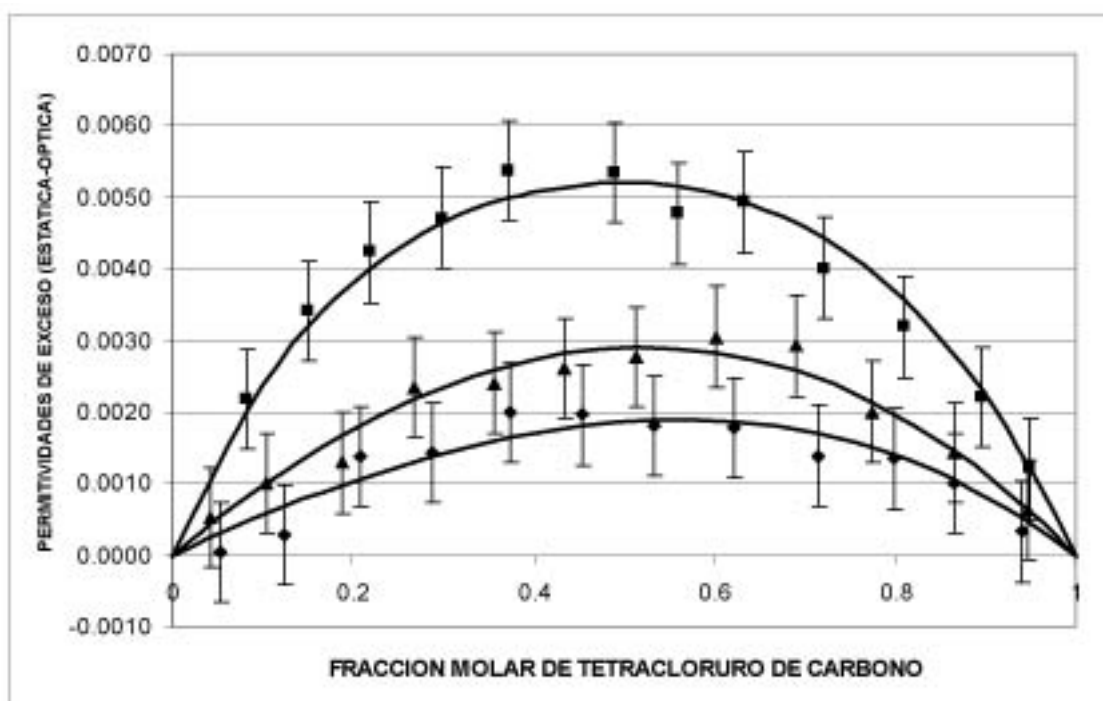


Figura 5: $\varepsilon^E - n_D^{2E}$ en función de la fracción molar de CCl_4 . Puntos: (■) $CCl_4 + C_6H_6$, (▲) $CCl_4 + C_6H_5CH_3$, (◆) $CCl_4 + p-(CH_3)_2C_6H_4$. Líneas: (—) ajuste de datos con la ecuación de Redlich-Kister.

En la figura puede verse que las diferencias siguen la secuencia: $CCl_4 + C_6H_6 > CCl_4 + C_6H_5CH_3 > CCl_4 + p-(CH_3)_2C_6H_4$, indicando que la diferencia decrece a medida que se incrementa el número de grupos metilo (CH_3) en el anillo aromático. En este punto es interesante notar que Rosseinsky y Kellawi [17] encontraron que la constante de asociación del complejo 1:1 formado en las mezclas aumenta su valor a medida que se incrementa el número de grupos CH_3 en el anillo aromático.

En la literatura existen valores de entalpía y puntos de fusión de mezcla [5, 18, 19] que muestran evidencia de la existencia de interacciones electrón-donor-aceptor entre el CCl_4 y las moléculas aromáticas. Cuando se tienen datos dieléctricos las interacciones sólo pueden ser observadas si se realizan medidas de alta precisión porque los excesos dieléctricos en estas mezclas son muy pequeños. Como en este

trabajo se tienen medidas de permitividad estática de alta precisión las interacciones entre el CCl_4 y las moléculas aromáticas podrían confirmar lo encontrado en medidas de entalpía y puntos de fusión de las mezclas.

Para confirmar la existencia de las interacciones utilizamos un modelo que describe la permitividad de una mezcla considerando a los multímeros y complejos como entidades separadas [1, 3, 19]. En principio podemos considerar una mezcla de dos componentes no asociados (A y B) que forman un complejo AB en la solución. En la mezcla hay entonces por cada mililitro de solución: N_A moles de monómeros de A , N_B moles de monómeros de B y N_{AB} moles del complejo. En este caso, la permitividad estática y la permitividad a alta frecuencia se expresan como:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi N_{AV} [N_A \alpha_A^{EF} + N_B \alpha_B^{EF} + N_{AB} \alpha_{AB}^{EF}] \quad (6)$$

$$n_D^2 = 1 + 4\pi N_{\#} [N_A \alpha_A^{EFe} + N_B \alpha_B^{EFe} + N_{AB} \alpha_{AB}^{EFe}] \quad (7)$$

en donde α_Z^{EF} ($Z = A, B, AB$) es la polarizabilidad efectiva de cada especie, α_Z^{EFe} es la polarizabilidad efectiva electrónica de cada especie y N_{AV} es el número de Avogadro.

Las polarizabilidades efectivas vienen dadas por las expresiones:

$$\alpha_Z^{EF} = \frac{\varepsilon \alpha_Z^e (n_Z^2 + 1)}{(2\varepsilon + n_Z^2)} - \frac{\varepsilon (n_Z^2 + 2)^2 (2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + n_Z^2)^2} \frac{\mu_Z^2}{3kT} \quad (8)$$

$$\alpha_Z^{EFe} = \frac{n_D^2 \alpha_Z^e (n_Z^2 + 2)}{(2n_D^2 + n_Z^2)} \quad (9)$$

$$\alpha_Z^e = \frac{a_Z^3 (n_Z^2 - 1)}{(n_Z^2 + 2)} \quad (10)$$

en donde a_Z , μ_Z , k y T son respectivamente el radio de la esfera que contiene a la especie, el momento dipolar de la especie, la constante de Boltzman y la temperatura absoluta.

Para calcular el radio de la esfera del complejo se asume que el volumen de la esfera es la suma de los volúmenes de las moléculas que forman la especie. Similarmente el cuadrado del índice de refracción del complejo (n_Z^2) se obtiene promediando los cuadrados de los índices de refracción de los líquidos puros que lo forman.

Las cantidades de A , B y AB en la solución final se encuentran relacionadas por las expresiones:

$$N_A^0 = N_A + N_{AB} \quad (11)$$

$$N_B^0 = N_B + N_{AB} \quad (12)$$

$$N = N_A + N_B + N_{AB} = N_A^0 - N_{AB} + N_B^0 - N_{AB} + N_{AB} = N_A^0 + N_B^0 - N_{AB} = N^0 - N_{AB} \quad (13)$$

en donde N_A^0 y N_B^0 representan el número de moles por mililitro de los líquidos A y B que se mezclan y N representa el número total de moles en la solución homogénea final.

Los excesos dieléctricos pueden entonces escribirse como:

$$\varepsilon^E = \varepsilon - \varepsilon^{ID} = 1 + 4\pi N_{AV} [N_A \alpha_A^{EF} + N_B \alpha_B^{EF} + N_{AB} \alpha_{AB}^{EF}] - (\varepsilon_A \Phi_A^0 + \varepsilon_B \Phi_B^0) \quad (14)$$

$$n_D^{2E} = n_D^2 - n_D^{2ID} = 1 + 4\pi N_{AV} [N_A \alpha_A^{EFe} + N_B \alpha_B^{EFe} + N_{AB} \alpha_{AB}^{EFe}] - (n_{DA}^2 \Phi_A^0 + n_{DB}^2 \Phi_B^0) \quad (15)$$

en donde las polarizabilidades efectivas α_Z^{EF} y α_Z^{EFe} ($Z = A, B, AB$) vienen dadas por las ecuaciones (8) y (9).

Para comparar los excesos experimentales con los teóricos calculados utilizando el modelo propuesto, se necesitan para este último los valores de N_A , N_B , N_{AB} , α_{AB}^e y μ_{AB} . Los valores de N_A , N_B , N_{AB} pueden calcularse si se conoce la constante de equilibrio de asociación del complejo. Existen dos posibles maneras de calcular el número de especies en la solución, una escribiendo la constante de equilibrio en función del número de moles de las especies y la otra en función de las fracciones molares de las especies:

$$K_{AB} = \frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{N_{AB}}{(N_A^0 - N_{AB})(N_B^0 - N_{AB})} \quad K_{AB}^X = \frac{X_{AB}}{X_A X_B} \quad (16)$$

La primera constante de equilibrio de asociación viene expresada en ml/mol y la segunda es adimensional. Ambas constantes se relacionan entre si tal como se muestra a continuación:

$$K_{AB} = \frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{N_{AB}}{N_A N_B} \frac{N^2}{N^2} = \frac{X_{AB}}{X_A X_B} \frac{1}{N} = \frac{K_{AB}^X}{N} \quad (17)$$

en donde X_A , X_B y X_{AB} son las fracciones molares de las especies presentes en la mezcla definidas como:

$$X_A = \frac{N_A}{N} \quad X_B = \frac{N_B}{N} \quad X_{AB} = \frac{N_{AB}}{N} \quad (18)$$

En este trabajo para calcular los valores de los excesos se sigue el siguiente procedimiento: primero se generan valores al azar de K_{AB}^X y α_{AB}^e . Cuando estos valores ajustan los datos del cuadrado del índice de refracción de exceso dentro de los errores experimentales, se generan al azar valores de μ_{AB} y se minimiza la suma de los cuadrados de las diferencias entre el valor calculado y el valor experimental para ambos excesos. Los ajustes de permitividades se realizan resolviendo con un método iterativo el conjunto de ecuaciones siguientes:

$$N_A = N_A^0 - N_{AB} \quad (19)$$

$$N_B = N_B^0 - N_{AB} \quad (20)$$

$$N = N_A^0 + N_B^0 - N_{AB} \quad (21)$$

$$N_{AB} = \frac{K_{AB}^X N_A N_B}{N} \quad (22)$$

$$n_D^2 = 1 + 4\pi N_{AV} [N_A \alpha_A^{EFe} + N_B \alpha_B^{EFe} + N_{AB} \alpha_{AB}^{EFe}] \quad (23)$$

$$\varepsilon = 1 + 4\pi N_{AV} [N_A \alpha_A^{EF} + N_B \alpha_B^{EF} + N_{AB} \alpha_{AB}^{EF}] \quad (24)$$

$$\alpha_{AB}^{EF} = \frac{\varepsilon \alpha_{AB}^e (n_{AB}^2 + 1)}{(2\varepsilon + n_{AB}^2)} - \frac{\varepsilon (n_{AB}^2 + 2)^2 (2\varepsilon + 1) \mu_{AB}^2}{3(2\varepsilon + n_{AB}^2)^2 3kT} \quad (25)$$

$$\alpha_{AB}^{EFe} = \frac{n_D^2 \alpha_{AB}^e (n_{AB}^2 + 2)}{(2n_D^2 + n_{AB}^2)} \quad (26)$$

$$\alpha_A^{EF} = \frac{\varepsilon \alpha_A^e (n_A^2 + 1)}{(2\varepsilon + n_A^2)} - \frac{\varepsilon (n_A^2 + 2)^2 (2\varepsilon + 1) \mu_A^2}{3(2\varepsilon + n_A^2)^2 3kT} \quad (27)$$

$$\alpha_A^{EFe} = \frac{n_D^2 \alpha_A^e (n_A^2 + 2)}{(2n_D^2 + n_A^2)} \quad (28)$$

$$\alpha_B^{EF} = \frac{\varepsilon \alpha_B^e (n_B^2 + 1)}{(2\varepsilon + n_B^2)} - \frac{\varepsilon (n_B^2 + 2)^2 (2\varepsilon + 1) \mu_B^2}{3(2\varepsilon + n_B^2)^2 3kT} \quad (29)$$

$$\alpha_B^{EFe} = \frac{n_D^2 \alpha_B^e (n_B^2 + 2)}{(2n_D^2 + n_B^2)} \quad (30)$$

en donde el valor inicial de N_{AB} es cero y los momentos dipolares del tolueno y p-xileno se tomaron iguales a $0.351D$ y $0.148D$ respectivamente.

Para realizar la curva teórica, en cada mezcla se generaron mas de 10^6 valores al azar de K_{AB}^X y α_{AB}^e . Por cada par de valores que ajusta al exceso dieléctrico a alta frecuencia se generan valores de μ_{AB} hasta que se ajusta el exceso dieléctrico a baja frecuencia o se llega a un máximo 10^3 valores generados. Cuando termina este paso se vuelve al punto de partida y se repite el procedimiento. Para cada mezcla se realizaron 5 ajustes, por lo tanto se obtuvieron 5 valores de K_{AB}^X , α_{AB}^e y μ_{AB} . En la Tabla V se muestran los promedios y los errores correspondientes. El error se determina utilizando los valores de

los parámetros obtenidos en cada uno de los 5 ajustes realizados. El error que se muestra en la Tabla V se calculó como la mitad de la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo que toma cada uno de los tres parámetros.

Tabla V: Constantes de equilibrio, polarizabilidades electrónicas y momentos dipolares de los complejos

Complejo	K_{AB}^x	$\alpha_{AB}^e \times 10^{23}$ (ml)	μ_{AB} (Debye)
$CCl_4 : C_6H_6$	0.199±0.005 (0.215)	2.135±0.002	0.441±0.002
$CCl_4 : C_6H_5CH_3$	0.377±0.002 (0.413)	2.330±0.001	0.492±0.001
$CCl_4 : p-(CH_3)_2C_6H_4$	0.558±0.002 (0.556)	2.515±0.001	0.294±0.001

Los valores entre paréntesis en la columna de K_{AB}^x fueron obtenidos de medidas de entalpía de mezcla [20] y muestran una razonable concordancia con los obtenidos en este trabajo. En el sistema $CCl_4 + C_6H_6$ los puntos del exceso dieléctrico a baja frecuencia no pueden ser ajustados por el modelo considerando solamente un complejo 1:1. En los otros dos sistemas los datos experimentales y el modelo concuerdan en todo el rango de concentraciones. Es conveniente aclarar aquí que, si no se considera al complejo 1:1, en los tres casos el modelo da valores de permitividad estática y de alta frecuencia que son similares a los de la mezcla ideal y por lo tanto los excesos son nulos.

En las figuras 6, 7 y 8 se muestran los valores experimentales y la curva generada con el modelo usando los parámetros dados en la Tabla V.

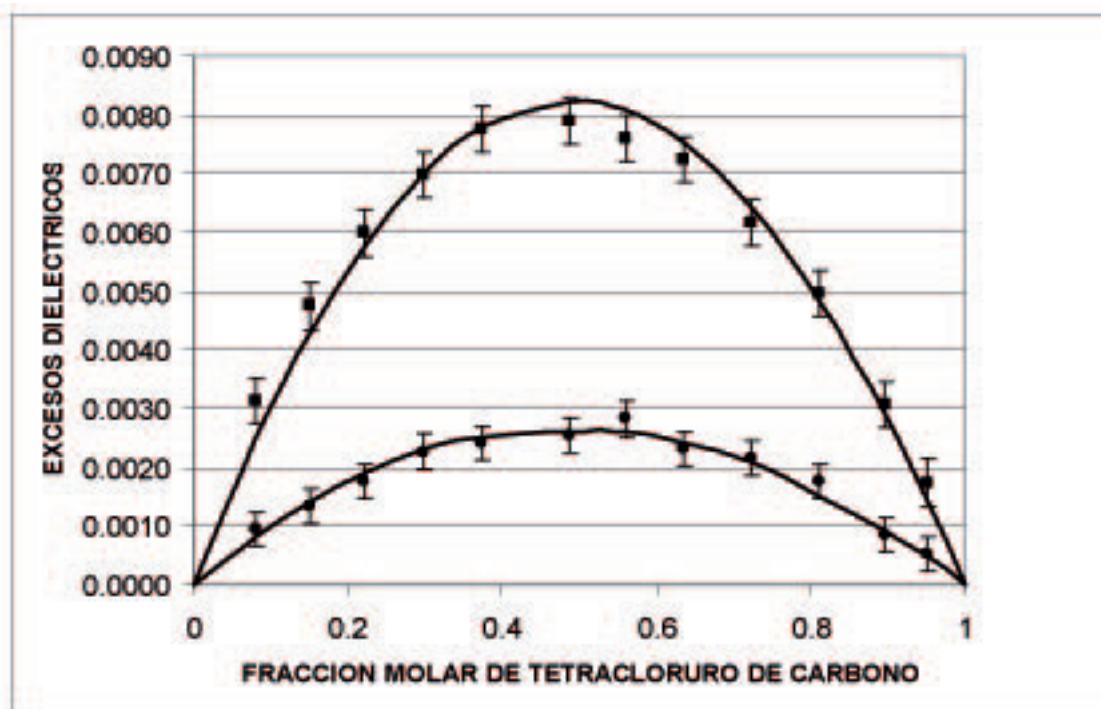


Figura 6: Excesos dieléctricos del sistema $CCl_4 + C_6H_6$ en función de la fracción molar de CCl_4 . Puntos: (■) permitividad estática de exceso (ϵ^E), (●) exceso del cuadrado del índice de refracción (n_D^E). Líneas: (—) ajuste de datos con el modelo considerando un complejo $CCl_4; C_6H_6$.

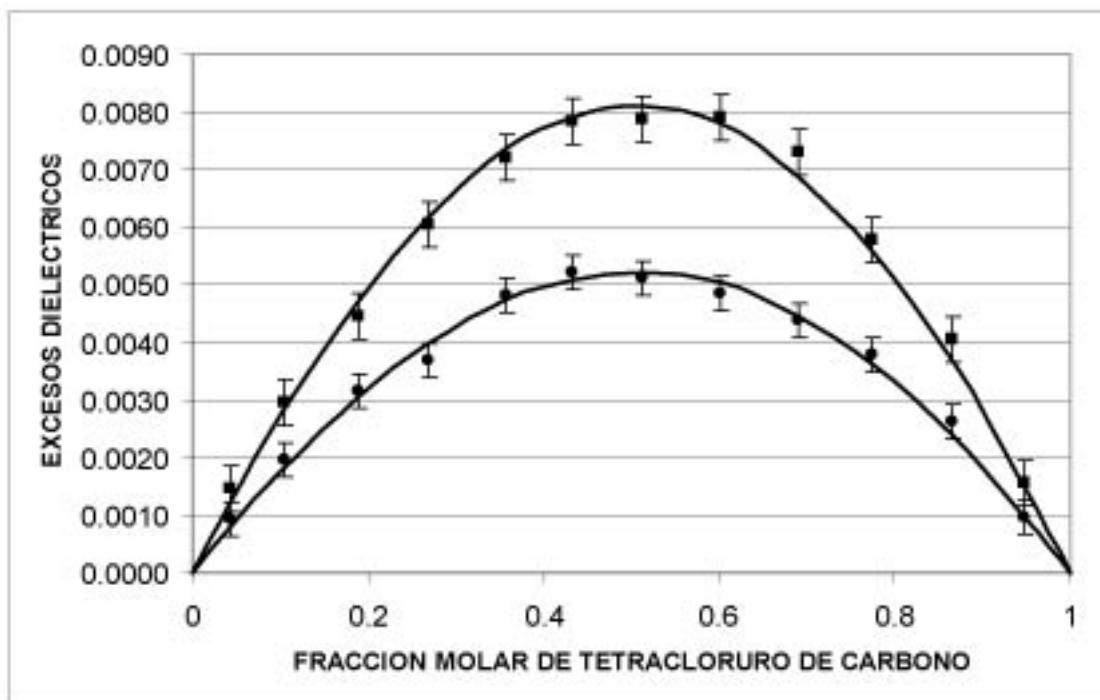


Figura 7: Excesos dieléctricos del sistema $CCl_4 + C_6H_5CH_3$ en función de la fracción molar de CCl_4 . Puntos: (■) permitividad estática de exceso (ϵ^E), (●) exceso del cuadrado del índice de refracción (n_D^2). Líneas: (—) ajuste de datos con el modelo considerando un complejo $CCl_4 : C_6H_5CH_3$.

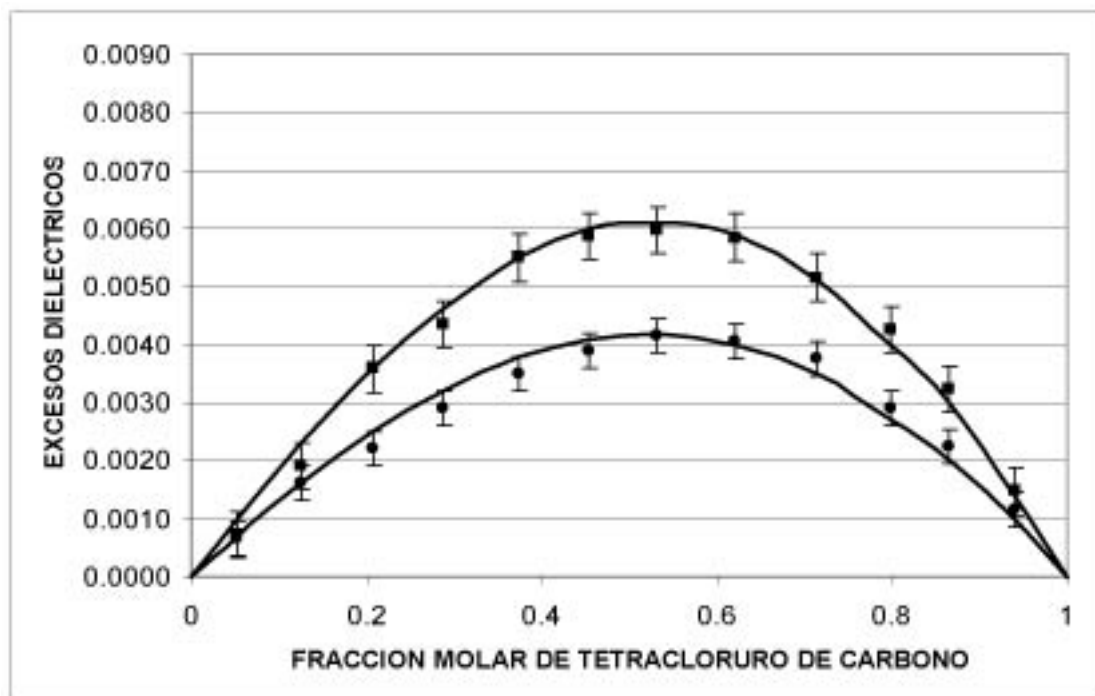


Figura 8: Excesos dieléctricos del sistema $CCl_4 + p-(CH_3)_2C_6H_4$ en función de la fracción molar de CCl_4 . Puntos: (■) permitividad estática de exceso (ϵ^E), (●) exceso del cuadrado del índice de refracción (n_D^2). Líneas: (—) ajuste de datos con el modelo considerando un complejo $CCl_4 : p-(CH_3)_2C_6H_4$.

Como se mencionó anteriormente, en el sistema $CCL_4 + C_6H_6$ los puntos del exceso dieléctrico a baja frecuencia no pueden ser ajustados en la zona de baja concentración en CCL_4 si se considera solamente un complejo 1:1. En la figura 6 puede verse que en la zona de baja concentración en CCL_4 los datos experimentales toman valores más altos que los calculados con el modelo. Esto puede deberse a que además del complejo $CCL_4 : C_6H_6$ exista un complejo $CCL_4 : 2C_6H_6$ que aumente el valor del exceso debido a que es la zona de concentraciones donde esta especie es mas importante. Entonces, en este caso, podemos considerar una mezcla de dos componentes no asociados (A y B) que forman los complejos AB y A_2B en la solución. En la mezcla hay entonces por cada mililitro de solución: N_A moles de monómeros de A , N_B moles de monómeros de B , N_{AB} moles del complejo AB y N_{A_2B} moles del complejo A_2B . En este caso, la permitividad estática y la permitividad a alta frecuencia se expresan como:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi N_{AV} [N_A \alpha_A^{EF} + N_B \alpha_B^{EF} + N_{AB} \alpha_{AB}^{EF} + N_{A_2B} \alpha_{A_2B}^{EF}] \quad (31)$$

$$n_D^2 = 1 + 4\pi N_{AV} [N_A \alpha_A^{EFe} + N_B \alpha_B^{EFe} + N_{AB} \alpha_{AB}^{EFe} + N_{A_2B} \alpha_{A_2B}^{EFe}] \quad (32)$$

Las cantidades de monómeros y complejos en la solución final se encuentran ahora relacionadas por las expresiones:

$$N_A^0 = N_A + N_{AB} + N_{A_2B} \quad (33)$$

$$N_B^0 = N_B + N_{AB} + 2N_{A_2B} \quad (34)$$

$$N = N_A + N_B + N_{AB} + N_{A_2B} = N^0 - N_{AB} - 2N_{A_2B} \quad (35)$$

El número de especies en la solución se calcula utilizando las constantes de equilibrio de los complejos que vienen dadas por las siguientes relaciones:

$$K_{AB} = \frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{K_{AB}^X}{N} \quad (36)$$

$$K_{AB}^X = \frac{X_{AB}}{X_A X_B} \quad (37)$$

$$K_{A_2B} = \frac{N_{A_2B}}{N_{AB} N_B} = \frac{K_{A_2B}^X}{N} \quad (38)$$

$$K_{A_2B}^X = \frac{X_{A_2B}}{X_{AB} X_B} \quad (39)$$

Para realizar la curva teórica de esta mezcla se generaron mas de 10^6 valores al azar de K_{AB}^X , K_{A2B}^X , α_{A2B}^e y α_{AB}^e . Cada vez que los parámetros anteriores ajustan al exceso dieléctrico a alta frecuencia se pasa a generar valores de μ_{AB} y μ_{A2B} hasta que se ajusta el exceso dieléctrico a baja frecuencia o se llega a un máximo 10^3 valores generados. Cuando termina este paso se vuelve al punto de partida y se repite el procedimiento. Se realizaron 5 ajustes y en la Tabla VI se muestran los promedios y los errores correspondientes.

Los valores de N_A , N_B , N_{AB} y N_{A2B} se obtienen por medio de un método iterativo utilizando las siguientes ecuaciones:

$$N_A = N_A^0 - N_{AB} - N_{A2B} \quad (40)$$

$$N_B = N_B^0 - N_{AB} - 2N_{A2B} \quad (41)$$

$$N = N_A^0 + N_B^0 - N_{AB} - 2N_{A2B} \quad (42)$$

$$N_{AB} = \frac{K_{AB}^X N_A N_B}{N} \quad (43)$$

$$N_{A2B} = \frac{K_{A2B}^X N_{AB} N_B}{N} = \frac{K_{A2B}^X K_{AB}^X N_A N_B}{N^2} \quad (44)$$

en donde los valores iniciales de N_{AB} y N_{A2B} valen cero.

Tabla VI: Constantes de equilibrio, polarizabilidades electrónicas y momentos dipolares de los complejos $CCL_4 : C_6H_6$ y $CCL_4 : 2C_6H_6$

Complejo	K_{AB}^X	K_{A2B}^X	$\alpha_{AB}^e \times 10^{23}$ (ml)	$\alpha_{A2B}^e \times 10^{23}$ (ml)	μ_{AB} (Debye)	μ_{A2B} (Debye)
$CCL_4 : C_6H_6$	0.19±0.02		2.134±0.004		0.433±0.006	
$CCL_4 : 2C_6H_6$		0.15±0.05		3.172±0.007		0.52±0.05

En la figura 9 se muestran las curvas calculadas de ambos excesos dieléctricos con los valores de la Tabla VI. Allí puede verse que cuando se considera la existencia de los complejos $CCL_4 : C_6H_6$ y $CCL_4 : 2C_6H_6$ en la solución los valores experimentales son representados dentro de los errores por el modelo. Además se muestra la curva cuando sólo se considera la existencia del complejo $CCL_4 : C_6H_6$. Como conclusión puede decirse que es posible la existencia del complejo $CCL_4 : 2C_6H_6$ que debería ser confirmada a través de medidas experimentales de otras propiedades.

Debe mencionarse que los errores relativos de los parámetros son todos mayores que en el caso en el que sólo se considera la existencia del complejo $CCl_4 : C_6H_6$ dado que ahora existen varios mínimos relativos en la zona cercana al mínimo absoluto.

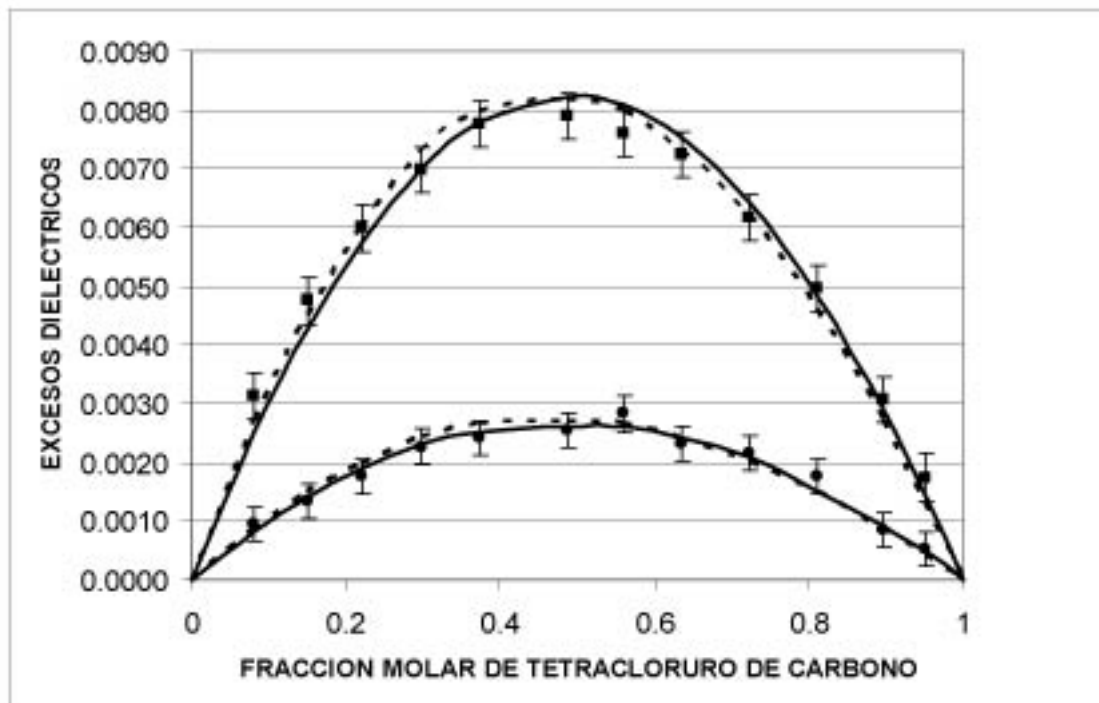


Figura 9: Excesos dieléctricos del sistema $CCl_4 + C_6H_6$ en función de la fracción molar de CCl_4 . Puntos: (■) permitividad estática de exceso (ϵ^E), (●) exceso del cuadrado del índice de refracción (n_D^{2E}). Líneas: (—) ajuste de datos con el modelo considerando un complejo $CCl_4; C_6H_6$, (---) ajuste de datos con el modelo considerando los complejos $CCl_4; C_6H_6$ y $CCl_4; 2C_6H_6$.

4. Conclusiones

Los valores de permitividad de alta precisión medidos en este trabajo hacen posible calcular excesos dieléctricos que indican que el CCl_4 forma complejos intermoleculares con el benceno (C_6H_6), con el tolueno ($C_6H_5CH_3$) y con el p-xileno ($p-(CH_3)_2C_6H_4$).

El uso de un modelo basado en la aditividad de las susceptibilidades eléctricas de las especies presentes en una solución permite calcular los valores de los excesos dieléctricos de una mezcla homogénea a diferentes frecuencias y en todo el rango de concentraciones. Los excesos calculados en este trabajo concuerdan con los valores experimentales sólo si se considera en el modelo la formación de complejos en las mezclas. En particular, en el sistema $CCl_4 + C_6H_6$ el exceso dieléctrico a baja frecuencia puede únicamente ser explicado si se considera que en la mezcla se forman los complejos $CCl_4; C_6H_6$ y $CCl_4; 2C_6H_6$.

El método de generar valores aleatorios de los distintos parámetros desconocidos, que se necesitan en el modelo utilizado para predecir los excesos dieléctricos de una mezcla, permite hacer fácilmente un ajuste de los datos experimentales. Cuando en la mezcla se consideran solamente los complejos 1:1, los parámetros generados al azar que mejor ajustan a los valores experimentales están en un razonable acuerdo con los de literatura. Cuando existen además otros complejos este método permite obtener una curva teórica pero con un error mayor en los parámetros debido a que se puede caer en un mínimo relativo. Este peligro

puede ser obviado repitiendo los cálculos con un ajuste que genera valores de parámetros cercanos a los del mínimo relativo.

5. Referencias

- [1] A. H. Buep and M. Barón, *J. Phys. Chem.*, **92**, (1988) 840.
- [2] A. H. Buep, M. B. Rebollo Paz and J. L. Tourón, *J. Mol. Liquids*, **45**, (1990) 237.
- [3] A. H. Buep, *J. Mol. Liquids*, **51**, (1992) 279.
- [4] A. H. Buep, M. B. Rebollo Paz and M. Barón, *J. Mol. Liquids*, **56**, (1993) 333.
- [5] J. Boerio-Goates, S. R. Goates, J. B. Ott and J. R. Goates, *J. Chem. Thermodynamics*, **17**, (1985) 665.
- [6] J. R. Goates, R. J. Sullivan and J. B. Ott, *J. Phys. Chem.*, **63**, (1959) 589.
- [7] I. J. Young, G. C. Stevens and A. S. Vaughan, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, (2006) 1267.
- [8] O. Redlich and A. T. Kister, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, (1949) 505.
- [9] M. Barón, *J. Phys. Chem.*, **89**, (1985) 4873.
- [10] O. Kiyohara and G. C. Benson, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, (1977) 691.
- [11] J. A. Riddick and W. B. Bunger, *Techniques of Chemistry, Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, 3rd ed., Wiley-Interscience: New York, 1970.
- [12] T. Arauz Castex, P. Díaz de Vivar, M. B. Rebollo Paz and A. H. Buep, *Rev. Sci Instruments*, **66** N° 4, (1995) 3067.
- [13] P. Perez, T. H. Block and C. M Knobler, *J. Chem. Eng. Data*, **16**, (1971) 333.
- [14] M. Barón, J. Calatroni, M Febrer, C. D. Vara, P. A. de Rasemberg y E. Molina Nelson, *Acta Científica*, **1** N° 4, (1968) 43.
- [15] J. C. R. Reis, T. P. Iglesias, G. Douhéret and M. I. Davis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, (2009) 3977.
- [16] A. H. Buep, *Turk. J. Phys.*, **33**, (2009) 243.
- [17] D. R. Rosseinsky and H. Kellawi, *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.*, (1969) 1207.
- [18] J. B. Ott, J. R. Goates and A. H Budge, *J. Phys. Chem.*, **86**, (1962) 1387.
- [19] M. B. Rebollo Paz, A. H. Buep and Máximo Barón, *J. Mol. Liquids*, **38**, (1988), 225.
- [20] M. L McGlashan, D. Stubley and H. Watts, *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.*, (1969) 673.