

CONSTRUCCION DE UN CAPACIMETRO DE RESONANCIA PARA LIQUIDOS Y SU EMPLEO EN LA DETERMINACION Y ESTUDIO DE LOS MOMENTOS DIPOLARES DE LOS CRESOLES

POR

DEMETRIO ESPURZ SANCHEZ

LABORATORIOS DEL DEPARTAMENTO DE FISICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO

SUMMARY

This work deals firstly with a theoretical study of the dielectric polarization in accordance with the latest theories, arriving at the application of the methods of extrapolation to get the dipole moments of the dissolutions at infinite dilution.

The dipole moments of the cresols in dissolution at 25°C. have been got using the benzene and the carbon tetrachloride as non polar solvents, following the methods of graphic extrapolation of Hedestrand, Halverstad-Kumler and Higasi. The electronic capacitor of resonance built by ourselves to determinate the dielectric constants is also described.

Starting from the average values of the dipole moments of the three isomers of the cresol, obtained following the four methods previously told, we found the average values of the angles of the phenyl group in its free rotation around the axis 1.4 for each molecule in particular.

The mesomeric moments of the phenyl group were also found according with Sutton's and Lumbroso's theories, studying the influence on the phenyl group of the methyl substituent group attached to the cresols.

Finally we study the mesomerism and acidity of the cresols and the phenol, comparing the mesomeric moments with their ionization constants, finding out that these points are on a parabola the top of which coincides roughly speaking with the point given by the co-ordinates of the meta-cresol.

INTRODUCCION

POLARIZACION DIELECTRICA

A las moléculas de las sustancias dieléctricas, se las considera constituidas por átomos o grupos de átomos conteniendo cargas eléctricas positivas y negativas de suma algebraica cero, coincidiendo los centros de gravedad de las cargas de uno y otro signo en las moléculas no-polares, y presentando estos centros, cierta separación en las polares.

Las moléculas polares, tendrán por tanto, una asimetría eléctrica que dará origen a dipolos permanentes, cuyo momento dipolar será el resultado de multiplicar una de dichas cargas por la distancia que las separa.

La unidad adoptada para medir los momentos dipolares de las moléculas es el Debye, siendo su valor en el sistema absoluto de Gauss:

$$1 \text{ D} = 10^{-18} \text{ u.e.s.} \times \text{cm.}$$

se tendrá una idea del orden de magnitud de esta unidad, observando que el producto del valor de la carga del electrón por la distancia de 1A, vale aproximadamente 5D:

$$4,8 \cdot 10^{-10} \text{ u.e.s.} \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 4,8 \text{ D}$$

Cuando se interpone un dieléctrico entre las armaduras de un condensador plano donde existe un campo eléctrico uniforme, las cargas positivas de las moléculas del dieléctrico tenderán a desplazarse en el sentido del campo, y las negativas en el opuesto, dando lugar a que en las superficies próximas a las armaduras, se produzcan las cargas aparentes que harán disminuir la intensidad del campo establecido.

Si en el seno del dieléctrico, imaginamos un cubo de 1 cm de arista con dos caras perpendiculares a la dirección del campo, en cada una de estas superficies se formarán cargas aparentes de signos opuestos, y el cubo se comportará como un dipolo, cuyo momento \vec{P} será un vector que representa la polarización dieléctrica.

Tendremos por tanto, que la polarización será el momento de las cargas aparentes por unidad de volumen, y su valor numérico coincidirá con la densidad σ de estas cargas en una superficie del dieléctrico que sea normal a la dirección del campo.

En general, si un volumen infinitesimal dv tiene un momento dipolar $d\vec{p}$, su polarización \vec{P} vendrá dada por la derivada:

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dv}$$

y si \vec{n} representa el vector unitario normal hacia el exterior de la superficie del dieléctrico, la densidad de cargas aparentes superficiales adquiere el mismo valor y signo que el producto escalar:

$$\sigma = \vec{P} \cdot \vec{n}$$

La densidad volumétrica de cargas aparentes en un punto del dieléctrico, está relacionada con la polarización en dicho punto por la expresión:

$$\rho = -\text{div.} \vec{P}$$

Adoptando el sistema absoluto de Gauss, y designando a las intensidades de los campos entre las placas del condensador cuando el medio que las separa sea el

vacío o un dieléctrico, por E_0 y E respectivamente, es sabido que su diferencia y cociente están relacionados con la polarización \vec{P} , y la constante dieléctrica ϵ mediante las ecuaciones:

$$\vec{E}_0 - \vec{E} = 4 \pi \vec{P}; \quad \frac{\vec{E}_0}{\vec{E}} = \epsilon$$

de donde se deduce que el vector polarización \vec{P} , viene dado en función del campo \vec{E} , por la expresión:

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E} \quad (1)$$

Llamando N al número de moléculas por unidad de volumen, el momento dipolar medio de una molécula vendrá dado por:

$$\vec{m} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E} \quad (2)$$

Este momento dipolar medio \vec{m} , no deberá confundirse con el momento permanente $\vec{\mu}$ de una molécula del dieléctrico, y podrá considerarse originado por los efectos de polarización siguientes:

DISTORSION:

Polarización electrónica: Los electrones son desplazados de sus posiciones normales con relación a los núcleos atómicos.

Polarización iónica: Cuando hay átomos o grupos de átomos que son desplazados unos respecto de otros.

ORIENTACION:

Polarización de orientación: El campo eléctrico actúa orientando los dipolos permanentes en su misma dirección que es contrarrestada por la agitación térmica de las moléculas.

Polarización en moléculas anisótropas: Las moléculas tienden a orientarse para que la dirección de la polarización máxima coincida con la del campo.

En el valor de \vec{m} dado por la expresión (2), podremos separar la parte \vec{m}_α debida a los efectos de distorsión, de la parte $\vec{\mu}$ originada por los de orientación, para obtener:

$$\vec{m} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E} = \vec{m}_\alpha + \vec{\mu} \quad (3)$$

Cuando se trata de sustancias isótropas no-polares, podremos prescindir de la parte $\vec{\mu}$ debida a los efectos de orientación, y la ecuación (3) quedará reducida a la expresión:

$$\frac{1}{N} \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E} = \vec{m}_\alpha \quad (4)$$

En la teoría de dieléctricos se admite que al desplazamiento de los centros eléctricos de una molécula se oponen fuerzas que tienden a restablecer la posición de equilibrio, y que éstas actúan proporcionalmente a la separación producida. Teniendo en cuenta esta propiedad, podremos escribir la siguiente relación entre el momento de distorsión \vec{m}_α y el campo \vec{E}_i que actúa sobre una molécula:

$$\vec{m}_\alpha = \alpha \vec{E}_i \quad (5)$$

Si empleamos como valor de \vec{E}_i el llamado campo interno de LORENTZ (1), calculado suponiendo la molécula en el centro de una pequeña cavidad esférica, tendremos:

$$\vec{E}_i = \frac{\epsilon + 2}{3} \cdot \vec{E} \quad (6)$$

Las ecuaciones (4), (5) y (6), nos permitirán relacionar la constante α , llamada *polarizabilidad del dieléctrico*, con su constante dieléctrica ϵ mediante la expresión:

$$\frac{1}{N} \frac{\epsilon - 1}{4 \pi} \vec{E} = \frac{\epsilon + 2}{3} \alpha \vec{E}$$

O también:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} N \alpha \quad (7)$$

Se prefiere escribir esta ecuación multiplicando ambos miembros por el volumen molar $V = \frac{M}{\rho}$. Efectuando este producto y designando por N_A el número de Avogadro, se tendrá:

$$P_D = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4 \pi}{3} N V \alpha = \frac{4 \pi}{3} N_A \alpha \quad (8)$$

Esta es la llamada *ecuación de CLAUSIUS-MOSOTTI* (2), y a su primer miembro $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$ se le denomina *polarización molar* o también *polarización de dis-*

torsión. Suponiendo que la molécula se comporta como una esfera conductora de radio r , el momento inducido por el campo E_i dado en electrostática es:

$$\vec{m}_\alpha = r^3 \vec{E}_i = \alpha E_i$$

Sustituyendo α por r^3 en la (8) resultará:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4 \pi}{3} r^3 N_A = \text{Volumen molar}$$

MARXVELL, relacionó las constantes dieléctricas de las sustancias no-polares con sus índices de refracción para gran longitud de onda, por la ecuación: $\varepsilon = n^2$. Si sustituimos este valor en la (8), tendremos:

$$R = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4 \pi}{3} N_A r^3 \quad (9)$$

Cuyo primer miembro R , recibe el nombre de *refracción molar* o también relación de LORENZ-LORENTZ. (3) (4).

POLARIZACION DE ORIENTACION. ECUACION DE DEBYE

En los gases y vapores, la agitación térmica hace que los dipolos permanentes de sus moléculas estén distribuidos al azar, y por ello, no se manifiestan acciones eléctricas exteriormente. Pero cuando actúa un campo eléctrico, los dipolos adquieren cierto grado de orientación en la dirección del campo, y como consecuencia surgen los efectos eléctricos llamados de orientación.

Para determinar cuantitativamente estos efectos, supondremos que por el centro O de una superficie esférica de radio r , trazamos rectas paralelas a los ejes de los dipolos y una recta Oz paralela a la dirección del campo director E_r .

En ausencia del campo eléctrico, todas las direcciones de los dipolos serán igualmente probables, y el número de éstos que forman el mismo ángulo θ con OZ , será proporcional al área de la zona determinada por dos conos cuyos ángulos en el vértice, valgan θ y $\theta + d\theta$. Teniendo en cuenta que el área de esta zona vale $2 \pi r^2 \sin \theta d\theta$ podremos escribir:

$$dN = \frac{N}{4 \pi r^2} 2 \pi r^2 \sin \theta \cdot d\theta = \frac{1}{2} N \sin \theta \cdot d\theta \quad (10)$$

Cuando actúa el campo E_r , la energía potencial U de un dipolo que forma el ángulo θ con la dirección del campo, se podrá hallar mediante la igualdad:

$$U = - \mu E_r \cos \theta$$

y el número de dipolos que forman dicho ángulo θ con E_r , se podrá calcular de acuerdo con la ley de MAXWELL-BOLTZMANN, multiplicando la expresión (10) por el factor $Ae^{-\frac{\mu}{kT}}$, resultando:

$$dN = \frac{1}{2} N \sin \theta A \cdot e^{-\frac{\mu E_r \cos \theta}{kT}} d\theta$$

La componente en la dirección de E_r , del momento μ de un dipolo vale $\mu \cos \theta$, y el momento medio $\bar{\mu}$ vendrá dado por el cociente:

$$\bar{\mu} = \frac{\frac{1}{2} AN \int_0^\pi \sin \theta \cos \theta \cdot e^{-\frac{\mu E_r \cos \theta}{kT}} \cdot d\theta}{\frac{1}{2} AN \int_0^\pi \sin \theta \cdot e^{-\frac{\mu E_r \cos \theta}{kT}} \cdot d\theta}$$

También se deducen de esa expresión, haciendo las sustituciones:

$$x = \frac{\mu E_r \cos \theta}{kT} \text{ y } a = \frac{\mu E_r}{kT}, \text{ las igualdades:}$$

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{1}{a} \frac{\int_{-a}^a x e^x dx}{\int_{-a}^a e^x dx} = \frac{1}{a} \frac{[x e^x - e^x]_{-a}^a}{[e^x]_{-a}^a} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a}$$

Despejando en esta ecuación el momento medio $\bar{\mu}$, y designando por $L(a)$ a la función de LANGEVIN (5), se tendrá:

$$\bar{\mu} = \mu \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = \mu \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) = \mu L(a)$$

y si desarrollamos la función $L(a)$ en serie de potencias, llegaremos a la función:

$$\bar{\mu} = \left(\frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \right) \mu$$

En las circunstancias ordinarias, la intensidad de E_r es lo suficientemente pequeña para poder tomar como primera aproximación:

$$\bar{\mu} = \frac{a}{3} \mu = \frac{\mu^2 E_r}{3kT} \quad (11)$$

y finalmente sumaremos a este momento medio debido a la orientación de los dipolos permanentes el momento \vec{m}_d de distorsión de la igualdad (5), para obtener el momento medio \vec{m} total de la ecuación (3):

$$\vec{m} = \frac{1}{N} \cdot \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} = \vec{E}_i \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \vec{E}_r \quad (12)$$

En la teoría de DEBYE, se identifica el campo interno con el campo director \vec{E}_r , por lo que se tiene:

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{E} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \left(\alpha + \frac{\mu}{3kT} \right) N \vec{E}$$

o también:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \cdot N \quad (13)$$

Ecuación debida a DEBYE, (6), que se puede transformar multiplicando ambos miembros por el volumen molar $V = \frac{M}{\rho}$ para obtener:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) VN = \frac{4\pi}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) N_A$$

o su equivalente:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \alpha N_A + \frac{4\pi \mu^2}{9kT} N_A \quad (14)$$

Se deduce de esta ecuación, que en las sustancias polares, puede descomponerse la polarización molar $P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho}$, en los dos sumandos $P_D = \frac{4\pi \mu \alpha N_A}{3}$ y $P = \frac{4\pi \mu^2 N_A}{9kT}$ llamados *polarización de distorsión*, y *polarización de orientación*, respectivamente:

De la (14) tendremos despejando el valor μ del momento permanente de una molécula:

$$\mu = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{k}{\pi N_A}} \cdot \sqrt{(P - P_D) T}$$

si sustituimos N_A por el número de Avogrado y k por el valor de la constante de Boltzmann, se deduce de esta última expresión:

$$\mu = 0.01281 \times 10^{-18} \sqrt{(P - P_D) T} \quad (15)$$

Fórmula que emplearemos para calcular el momento dipolar permanente de las moléculas orgánicas.

MOMENTOS DIPOLARES EN DISOLUCIONES

El cálculo del momento dipolar de una sustancia mediante la ecuación de Debye, precisa determinar experimentalmente su constante dieléctrica y densidad

en estado de gas o vapor. Como las medidas de estas constantes en estado gaseoso son difíciles de llevar a la práctica, se ha sugerido extender la ecuación:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} \left(a + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) N \quad (16)$$

al caso de que la sustancia se encuentra muy diluida en un disolvente no-polar como el benceno, dioxano, tetracloruro de carbono, etc. En estas condiciones, al estar las moléculas del soluto suficientemente separadas por las del disolvente, no existirán efectos de asociación ni de interacción, y los dipolos moleculares se comportarán de modo parecido a cuando se encuentran en estado gaseoso.

Si por otra parte, prescindimos de la influencia del disolvente y admitimos que la polarización de la disolución es una propiedad aditiva, se podrá dar a la ecuación (16) la forma:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} (N_1 a_1 + N_2 a_2)$$

donde N_1 , N_2 son los números de moléculas por centímetro cúbico, y a_1 , a_2 los valores del término $a + \frac{\mu^2}{k T}$, para el disolvente y el soluto respectivamente.

Esta ecuación se puede transformar introduciendo las fracciones molares:

$$C_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \text{ y } c_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

en la expresión equivalente:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} (c_1 a_1 + c_2 a_2) (N_1 + N_2)$$

que combinada con la densidad ρ de la disolución:

$$\rho = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{N_A} = \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{N_A} (N_1 + N_2)$$

conduce a la fórmula siguiente, para calcular la polarización molar P_{12} de la mezcla:

$$P_{12} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{\rho} = \frac{4 \pi N_A}{3} (c_1 a_1 + c_2 a_2) \quad (17)$$

En esta expresión, M_1 y M_2 representan los pesos moleculares de los dos componentes de la disolución, y podrá ponerse en función de sus polarizaciones molares:

$$P_1 = \frac{4 \pi}{3} a_1 N_A \quad \text{y} \quad P_2 = \frac{4 \pi}{3} a_2 N_A$$

mediante la relación que resultará al sustituir estos valores en la fórmula (17)

$$P_{12} = c_1 P_1 + c_2 P_2 \quad (18)$$

Si además observamos que la suma de las fracciones molares c_1 y c_2 vale la unidad, podremos escribir esta expresión en la forma:

$$P_2 = \frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \quad (19)$$

Con objeto de que los resultados obtenidos en el estado de disolución, sean comparables a los del estado gaseoso, este valor de P_2 debe ser extrapolado a una dilución infinita, tendremos así el valor límite de P_2 :

$$P_{2\infty} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} P_2 = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1$$

La extrapolación de P_2 puede hacerse gráficamente, trazando la curva que resulta de tomar como abscisas las concentraciones molares c_2 y como ordenadas los correspondientes valores de P_2 calculados con la fórmula (19) en disoluciones de diferente concentración. El valor de P_2 que se trata de calcular, vendrá dado por la ordenada del punto de intersección de la curva con el eje de ordenadas.

Otros métodos de extrapolación, que también tienen gran interés para determinar el momento dipolar de una sustancia en estado de disolución, son los siguientes:

a) *Método de Hedestrand* (7).—Si la variable representa la concentración molar del soluto, la fórmula (17) podrá expresarse en la forma:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{(1 - x) M_1 + x M_2}{\rho} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_1}{\rho} (1 - x) + \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \frac{M_2}{\rho} x$$

de la cual se deduce:

$$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} x = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_2}{\rho} x + M_1 \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\rho} - \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{1}{\rho_1} \right) (1 - x)$$

Derivando esta última con relación a x , y haciendo tender este valor a cero, tendremos:

$$P_{2x} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2} \frac{1}{\rho_1} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_0 - \frac{M_1}{\rho_1^2} \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 \quad (20)$$

Este método se emplea ventajosamente, porque en la generalidad de las disoluciones, la constante dieléctrica ε y la densidad ρ son funciones lineales de la concentración molar del soluto x . Cuando se cumplen estas condiciones, se pueden determinar fácilmente las derivadas $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$ y $\frac{\partial \rho}{\partial x}$, hallando las pendientes de las rectas que resultan de relacionar gráficamente los valores de ε y ρ con los de x .

Halverstad y Kumler (8) consideran los casos en que la constante dieléctrica ε y el volumen específico $v = \frac{1}{\rho}$, dependen de la fracción en peso del soluto

$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ siguiendo una ley de tipo lineal representable por las ecuaciones:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha w_2 \quad \text{y} \quad v = v_1 + \beta w_2$$

que permiten transformar la ecuación (20) de Hedestrand, en la expresión:

$$P_{2\infty} = \frac{3 \alpha v_1 M_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} + M_2 (v_1 + \beta) \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \quad (21)$$

Método de Cohen Henríquez (9).—Para comprender el fundamento de este método, supondremos las polarizaciones molares P_1 y P_2 del disolvente y del soluto, descompuestas en la suma de las respectivas polarizaciones electrónica, atómica y de orientación, conforme se indica en las igualdades:

$$P_1 = P_{1e} + P_{1a}$$

$$P_2 = P_{2e} + P_{2a} + P_{2o}$$

La fórmula (18) empleada para calcular la polarización molar de la disolución, podrá escribirse de acuerdo con estas igualdades, bajo la forma:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{(1 - x) M_1 + x M_2}{\rho} = (1 - x) (P_{1e} + P_{1a}) + x P_2$$

Teniendo en cuenta que a las frecuencias ópticas empleadas para medir el índice de refracción n , se acumulan las polarizaciones atómica y de orientación se tendrá:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{(1 - x) M_1 + x M_2}{\rho} = (1 - x) (P_{1e} + P_{1a}) + x P_2$$

y restando miembro a miembro estas dos ecuaciones, se deducirá fácilmente:

$$\left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{(1 - x) M_1 + x M_2}{\rho} = (1 - x) P_{1a} + x P_2 - x P_{2e}$$

Empleando disolventes como el benceno, que tiene pequeña polarización atómica P_{1a} , podremos despreciar el término $(1 - x) P_{1a}$ y se tendrá:

$$P_2 = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M_1}{\rho} \frac{1}{x} + \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M_2 - M_1}{\rho} + P_{2e}$$

Si hacemos tender hacia cero la concentración del soluto c_2 , y se cumple la propiedad: $\epsilon_1 = n_1^2$ podremos escribir:

$$P_{2\infty} = \frac{3 M_1}{(n_1^2 + 2)^2 P_1} \left[\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 - 2n_1 \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_0 \right] + P_{2e} \quad (22)$$

Debemos observar, que en esta fórmula no interviene la densidad de la disolución, con lo cual se simplifica el método experimental.

Método de Guggenheim (10).—Este autor, introduce los volúmenes molares V_1 y V_2 de la disolución y del disolvente puro en la ecuación (18), para obtener las relaciones:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} V_1 (1 - x) + P_2 x$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} V_1 (1 - x) + P_2 c x$$

que restadas miembro a miembro conducen a la igualdad:

$$\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) V = \left(\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) V_1 (1 - x) + (P_{2a} + P_{20}) x \quad (23)$$

Guggenheim, utiliza las siguientes relaciones:

$$V = (1 - x) V_1 + x V_2 \quad \text{y} \quad \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_2 + 2} V_1 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} V_1 + P_{1a}$$

para deducir de la (23), la ecuación:

$$\left[\frac{\varepsilon - n^2}{(\varepsilon + 2)(n^2 + 2)} - \frac{\varepsilon_1 - n_1^2}{(\varepsilon_1 + 2)(n_1^2 + 2)} \right] \frac{3V}{x} + \frac{V_1}{V_2} P_{1a} = P_{2a} + P_{20}$$

La cual si se admite la igualdad:

$$\frac{P_{2a}}{P_{1a}} = \frac{V_2}{V_1}$$

se puede simplificar, dando origen a la expresión:

$$P_{20} = \left[\frac{\varepsilon - n^2}{(\varepsilon + 2)(n^2 + 2)} - \frac{\varepsilon_1 - n_1^2}{(\varepsilon_1 + 2)(n_1^2 + 2)} \right] \frac{3V}{x}$$

Haciendo tender la concentración molar x del soluto hacia cero y recordando la fórmula (14), tendremos:

$$P_{20} = \frac{4\pi \mu^2 N_A}{9 k T} \frac{3}{(\varepsilon_1 + 2)(n_1^2 + 2)} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{(\varepsilon - n^2) - (\varepsilon_1 - n_1^2)}{\frac{x}{V}}$$

En la cual, se puede despejar el momento dipolar μ y llamar por C la concentración molar del soluto por centímetro cúbico para obtener:

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi N_A} \frac{3}{(\varepsilon_1 + 2)(n_1^2 + 2)} \lim_{C \rightarrow 0} \frac{(\varepsilon - n^2) - (\varepsilon_1 - n_1^2)}{C} \quad (24)$$

DETERMINACION DE LA POLARIZACION DE DISTORSION

La constante dieléctrica de una sustancia polar, y por tanto el valor de su polarización molar P , varía en función de la frecuencia del campo eléctrico alternativo empleado para su medida. Cuando dicha frecuencia está comprendido entre 10^6

y 10^7 ciclos por segundo, contribuyen al valor de los P los tres sumandos siguientes:

- La polarización electrónica P_e , originada por un desplazamiento relativo de los electrones, con respecto a los núcleos atómicos.
 - La polarización atómica o iónica P_a , introducida por una separación de átomos o grupos de átomos más o menos ionizados.
 - La polarización de orientación P_o , que se debe a la tendencia de los dipolos permanentes a orientarse en la dirección del campo eléctrico.
- y recordando la expresión (14), podremos escribir:

$$P = P_e + P_a + P_o = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} \quad (25)$$

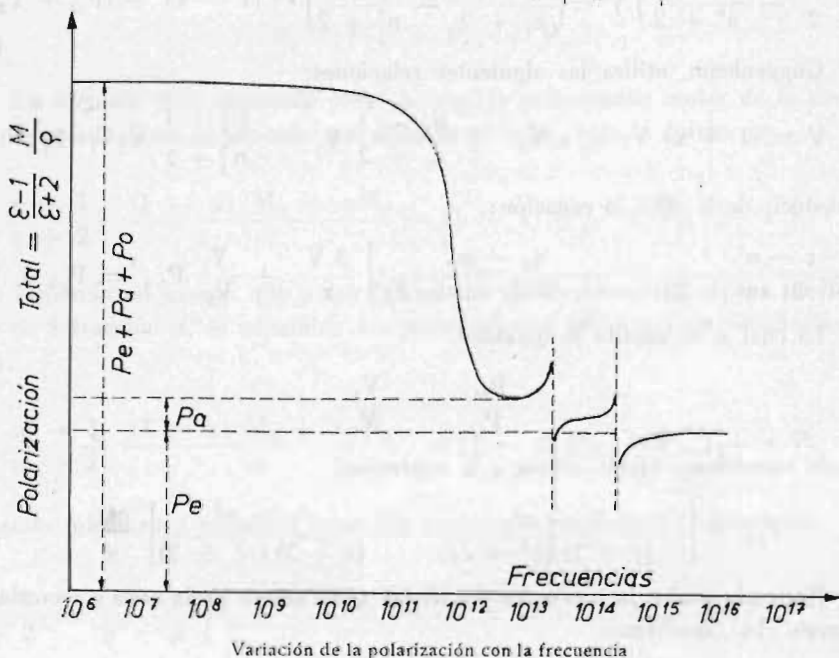


Fig. 1

Sumadas estas tres polarizaciones, tendremos la polarización molar o total,

Si examinamos la curva de la figura, observamos que a la frecuencia de una onda luminosa del espectro visible se anulan los valores de P_a y P_o , quedando reducida la polarización al término P_e , originado por el desplazamiento de los electrones.

Esto se debe a que con frecuencia de este orden, los iones y dipolos permanentes no pueden seguir las oscilaciones del campo eléctrico, por ser particularmente más pesadas que los electrones.

La polarización electrónica P_e , caracterizará por tanto las propiedades ópticas de los átomos, y recordando la relación de MAXWELL:

$$\epsilon = n^2$$

podremos calcular el valor de P_e , mediante la refracción molar R dada por la expresión:

$$P_e = R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (26)$$

Por otra parte, como el índice de refracción n y la constante dieléctrica ϵ deben ser medidas a la misma frecuencia; será necesario extrapolar el valor de R a una longitud de onda infinita, por ser relativamente baja la frecuencia empleada para medir ϵ .

La polarización atómica P_a depende de las vibraciones características de la región infrarroja, lo cual hace difícil su determinación experimental; pero en las sustancias no-polares donde la polarización de orientación es nula, vendrá dada por la diferencia:

$$P_a = P - P_e = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} - \frac{n^2_{\infty} - 1}{n^2_{\infty} + 2} \frac{M}{\rho}$$

Los valores así obtenidos suelen estar comprendidos entre el 3 % y 15 % de P_e , y teniendo en cuenta que al efectuar la extrapolación de la refracción molar R a una longitud de onda infinita, se encuentran valores que son alrededor del 4 % más bajos que los obtenidos con la línea D del sodio, desde un punto de vista práctico, puede adoptarse la fórmula siguiente para calcular la polarización de distorsión:

$$P_D = P_e + P_a = P_e + 0'05 P_e = 1'05 \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad (27)$$

Una vez calculadas las polarizaciones molar P y de distorsión P_D , mediante las fórmulas (25) y (27), tendremos sustituyendo estos valores en la fórmula (15) dada por la expresión:

$$\mu = 0,01281 \cdot 10^{-18} \cdot \sqrt{(P - P_D) T}$$

la fórmula siguiente, que se ha seguido prácticamente en esta memoria para calcular el momento dipolar:

$$\mu = 0,01281 \cdot 10^{-18} \cdot \sqrt{\left(P_{1\infty} - 1'05 \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} \right) T} \quad (28)$$

CAMPO INTERNO DE LORENTZ (11)

Una de las cuestiones fundamentales para interpretar la polarización de un medio material por un campo eléctrico, consiste en determinar el campo efectivo que actúa sobre cada una de sus partículas polarizables. Para alcanzar el significado físico de este campo efectivo, supondremos que \vec{E}_0 es la intensidad de un campo

uniforme entre las dos armaduras de un condensador plano vacío, y que \vec{E} es la intensidad cuando se interpone entre sus armaduras un dieléctrico continuo ideal.

Sabemos que en estas condiciones, el resultado de superponer los campos de intensidad \vec{E}_0 , y el de las cargas aparentes en la superficie dieléctrica en contacto con las armaduras, conduce a que la polarización \vec{P} está relacionada con \vec{E} , y por medio de la expresión:

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (29)$$

Considerando los dieléctricos reales, como medios discontinuos formados por un gran número de pequeñas partículas polarizables, podremos imaginar una superficie esférica que tenga el centro en la partícula donde queremos determinar el campo efectivo, y cuyo radio sea grande en relación con dicha partícula; pero pequeño si se le compara con las dimensiones del dieléctrico.

Adoptando este modelo, el campo que polariza la partícula, podremos superponerle que es el resultado de superponer los cuatro campos siguientes:

a) El campo exterior de intensidad \vec{E}_0 entre las armaduras del condensador vacío.

b) El debido a las cargas aparentes en la superficie dieléctrica que está en contacto con dichas armaduras.

c) El campo de las cargas aparentes, que aparecerían en la pared de la cavidad resultante al retirar las partículas interiores de la esfera, sin que por ello se modificase el campo en el resto del dieléctrico.

d) El campo originado por el conjunto de partículas que se encuentran dentro de la cavidad, cuando ellas no sean retiradas.

La superposición de estos cuatro campos, origina el llamado campo interno de LORENTZ, y su intensidad \vec{E}_i será por tanto resultado de sumar la E del campo en el dieléctrico considerado como si fuera un medio continuo, con las de los campos (c) y (d) que designaremos respectivamente por \vec{E}_1 y \vec{E}_2 .

El campo del apartado (c) puede identificarse con el que habría dentro de una cavidad que no perturbase el campo existente en el medio que la rodea, por lo que no debe confundirse con el "campo de cavidad" que trataremos más adelante.

En la figura 2, supondremos el eje OZ orientado en la dirección de \vec{E} , y la cavidad dividida en zonas esféricas infinitesimales

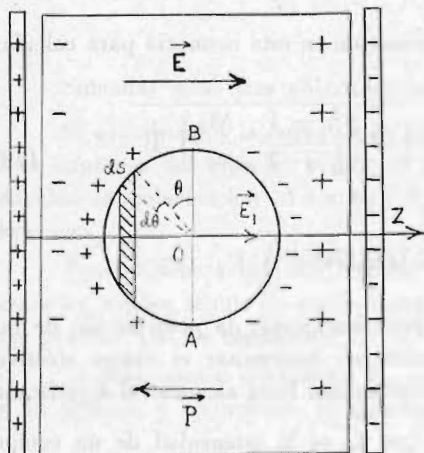


Fig. 2

por una sucesión de círculos paralelos al diametral AB. La simetría del sistema campo-esfera con respecto al eje OZ, nos dice que la densidad de carga σ sobre la superficie de la zona limitada por dos conos de ángulos θ y $\theta + d\theta$ con AB, vendrá dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \theta = P \cdot \sin \theta$$

Teniendo en cuenta que el área y la carga de dicha zona valen respectivamente:

$$ds = 2\pi r^2 \cdot \cos \theta \cdot d\theta \quad \text{y} \quad dq = 2\pi P \cdot r^2 \cdot \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta$$

veremos que origina un campo dirigido según Oz de intensidad:

$$d\vec{E}_1 = \frac{dq}{r^2} \sin \theta = 2\pi P \sin^2 \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta$$

Integrando esta expresión tendremos que la intensidad del campo creado por el hemisferio con carga positiva será:

$$\frac{1}{2} \vec{E}_1 = 2\pi P \int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta \cdot d(\sin \theta) = \frac{2}{3} \pi P$$

Luego la intensidad \vec{E}_1 del campo originado por las cargas positivas y negativas, será por tanto:

$$\vec{E}_1 = \frac{4}{3} \pi P \quad (30)$$

Con referencia al campo de intensidad \vec{E}_2 dado en el apartado (d), diremos que no puede ser determinada de una forma general; pero en el caso de los cuerpos isótropos o de los que cristalizan en el sistema cúbico, se ha demostrado que \vec{E}_2 vale cero.

Finalmente tendremos que la intensidad \vec{E}_1 del campo interno de LORENTZ para los medios donde se pueda considerar $\vec{E}_2 = 0$, quedará determinado por la suma:

$$\vec{E}_1 = E + E_1 + E_2 = E + \frac{4}{3} \pi P$$

y sustituyendo P por la expresión dada en (29); se tendrá:

$$\vec{E}_1 = E + \frac{\epsilon - 1}{3} \vec{E} = \frac{\epsilon + 2}{3} \vec{E} \quad (31)$$

Se define éste como el campo eléctrico en el interior de una pequeña cavidad esférica rodeada de un medio eléctrico indefinido, donde existe un campo uniforme \vec{E}_0 . Según esta definición el campo de cavidad \vec{E}_h , es un caso particular del campo en el interior de una esfera dieléctrica, al ser polarizada por el campo \vec{E}_0 del medio que la rodea.

El problema puede tratarse admitiendo que las cargas aparentes positivas y negativas, que se forman sobre la superficie de una esfera de radio a , son simétricas con respecto al eje Oz paralelo a \vec{E}_0 , y que los centros de las cargas de uno y otro signo, forman un dipolo ideal de momento μ localizado en el centro O de la esfera.

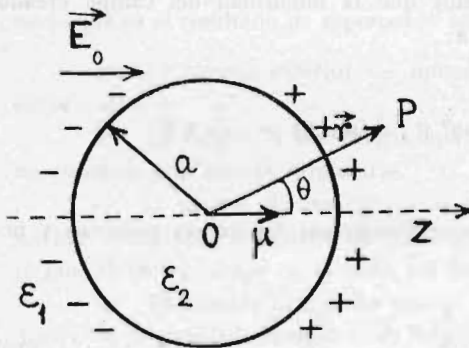


Fig. 3

Al superponer los campos del medio exterior \vec{E}_0 y del dipolo $\vec{\mu}$, tendremos que lejos de la esfera se conservará el campo uniforme \vec{E}_0 , y que en un punto exterior P próximo a la esfera, la diferencia de potencial con respecto al centro O , vendrá dada por la expresión:

$$V_{r\theta} = \frac{\mu \cos \theta}{r^2} - E_0 r \cos \theta = E_0 r \cos \theta \left(\frac{\mu}{E_0 r^3} - 1 \right)$$

donde si hacemos: $\frac{\mu}{E_0} = k a^3$, tendremos:

$$V_{r\theta} = E_0 r \cos \theta \left(k \frac{a^3}{r^3} - 1 \right); V_{a\theta} = \lim_{r \rightarrow a} V_{r\theta} = E_0 a (k - 1) \cos \theta$$

Las componentes del campo en coordenadas polares, deducidas de estos potenciales, vendrán dadas por:

$$E_r = - \frac{\partial V_{r\theta}}{\partial r} = \vec{E}_0 \cos \theta \left(2 K \frac{a^3}{r^3} + 1 \right); E_a = - \frac{\partial V_{a\theta}}{\partial a} = E_0 (1 - k) \cos \theta$$

$$E_\theta = - \frac{\partial V_{r\theta}}{r \partial \theta} = \vec{E}_0 \sin \theta \left(K \frac{a^3}{r^3} - 1 \right); E_\theta = - \frac{\partial V_{a\theta}}{a \partial \theta} = E_0 (k - 1) \sin \theta$$

Teniendo en cuenta que la superficie de la esfera de radio a limita dos medios de constantes dieléctricas ϵ_1 y ϵ_2 , y que las componentes normales de los campos exterior e interior, valen respectivamente:

$$\vec{E}_{1n} = \lim_{r \rightarrow a} \vec{E}_r = E_0 (2k + 1) \cos\theta \quad \text{y} \quad \vec{E}_{2n} = E_a = E_0 (1 - k) \cos\theta$$

tendremos aplicando la condición en los límites:

$$\epsilon_1 \vec{E}_{1n} = \epsilon_2 \vec{E}_{2n}$$

la siguiente ecuación que nos permite deducir la constante k en función de ϵ_1 y ϵ_2 :

$$\epsilon_1(2k + 1) = \epsilon_2(1 - k); \quad k = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \quad (32)$$

Por otra parte tendremos que el módulo del campo resultante en el interior de la esfera de radio a , vendrá dado por:

$$E_{a\theta} = \sqrt{E_a^2 + E_\theta^2} = E_0 (1 - k) \sqrt{\sin^2\theta + \cos^2\theta} = E_0 \left(1 - \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}\right)$$

En el interior de la esfera dieléctrica de radio a , habrá por tanto un campo uniforme que será proporcional al exterior \vec{E}_0 y que vendrá dado por el vector:

$$\vec{E}_{a\theta} = \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \vec{E}_0 \quad (33)$$

Sustituyendo el valor (32) de k en la condición de partida:

$$\frac{\mu}{E_0} = k a^3$$

tendremos para el momento dipolar μ de la esfera:

$$\vec{\mu} = k a^3 \vec{E}_0 = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} a^3 \cdot \vec{E}_0 \quad (34)$$

Finalmente, si hacemos en la fórmula (33):

$$\epsilon_1 = \epsilon \quad \text{y} \quad \epsilon_2 = 1$$

se tiene que el campo de cavidad en un medio de constante dieléctrica ϵ , vendrá dado por la fórmula:

$$\vec{E} = \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon + 1} \vec{E}_0 \quad (35)$$

Otro caso particular interesante, es el comportamiento de una esfera conductora influenciada por el campo uniforme \vec{E}_0 (12). Para esto recordaremos que la constante dieléctrica de los conductores se considera como infinita, y que entonces las fórmulas (33) y (34) conducen a los resultados:

$$\lim_{\epsilon_2 \rightarrow \infty} \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} = 0; \quad \lim_{\epsilon_2 \rightarrow \infty} \vec{\mu} = \lim_{\epsilon_2 \rightarrow \infty} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \cdot a^3 \cdot \vec{E}_0 = a^3 \cdot \vec{E}_0$$

Por tanto, el campo es el interior de una esfera conductora debe de anularse, y su momento dipolar valdrá $a^3 \bar{E}_0$, este último resultado justifica que al deducir la fórmula de CLOSIUS-MOSOTTI suponiendo que la molécula se comporta como una pequeña esfera conductora, se pueda identificar su polarizabilidad α con el cubo de su radio.

CAMPO DE REACCION

Si en una sustancia dieléctrica suponemos practicada una cavidad esférica de radio a , en cuyo centro está situado un dipolo eléctrico puntual y no-polarizable de momento μ . Tendremos en el interior de la cavidad un campo eléctrico que resultará de sumar el campo del propio dipolo con el producido por las cargas inducidas en las paredes de la cavidad.

El potencial de este campo en un punto P , se calcula en electrostática mediante la fórmula:

$$U = \frac{\mu}{r^2} \cdot \cos \theta - \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{\mu}{a^3} \cdot r \cdot \cos \theta$$

donde r es la distancia del punto P al centro de la cavidad, ε la constante dieléctrica del medio, y θ el ángulo formado por r con el eje del dipolo.

Como el término $\frac{\mu}{r^2} \cos \theta$ de la expresión anterior, equivale al potencial del dipolo μ en el vacío, tendremos que el campo en el interior de la cavidad será la superposición del campo del dipolo y de un campo uniforme R dado por la expresión:

$$R = \frac{1}{a^3} \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \mu = f \mu \quad (36)$$

A este valor de R se le llama "campo de reacción", y a la constante de proporcionalidad:

$$f = \frac{1}{a^3} \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \quad (37)$$

se le dá el nombre de "factor del campo de reacción".

En el caso de que el dipolo permanente sea polarizable siendo α su polarizabilidad, y R^* su campo de reacción. Este inducirá un dipolo αR^* que modificará la ecuación (36), para dar lugar a la expresión:

$$R^* = f(\mu + \alpha R^*)$$

Despejando R^* en esta ecuación, tendremos:

$$R^* = \frac{f}{1 - f\alpha} \mu \quad (38)$$

y si sustituimos en esta fórmula el valor de μ , por el momento permanente medio $\bar{\mu}$, hallado en la (11) mediante:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3 k T} E_r$$

hallaremos el campo de reacción medio:

$$R^* = \frac{f}{1 - f\alpha} \frac{\mu^2}{3 k T} E_r \quad (39)$$

Si por otra parte observamos que el campo de reacción R^* y el eje del dipolo flexan la misma dirección, deduciremos que R^* no ejercerá efecto alguno de orientación sobre el dipolo permanente, aunque sí debe contribuir al valor del campo interno E_i . Podremos por tanto, escribir la siguiente relación entre el campo interno E_i y el director E_r :

$$E_i = E_r + \bar{R}^* \quad (40)$$

En las teorías antiguas se identificaba el campo director que tiende a orientar los dipolos moleculares permanentes con el campo interno, siendo ONSANGER (13) quien hizo notar con sus trabajos publicados en el año 1936, la importancia de establecer una diferencia entre estos dos campos.

Para calcular el valor de E_r se puede sumar el campo E_h que habría dentro de la cavidad desprovista de sustancia dieléctrica, con el campo de reacción $f \propto E_r$ de una molécula que tuviera polarizabilidad α ; tendremos así la ecuación:

$$E_r = E_h + \alpha f E_r$$

de donde sustituyendo E_h por el valor del campo de cavidad calculado en electrostática mediante la fórmula:

$$E_h = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E$$

obtendremos finalmente:

$$E_r = \frac{1}{1 - f\alpha} \cdot \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E \quad (41)$$

Se puede también deducir de las ecuaciones (39) y (40), la siguiente expresión del campo interno:

$$E_i = \left(1 + \frac{f}{1 - f\alpha} \frac{\mu^2}{3 k T} \right) E_r \quad (42)$$

cuyo valor puede calcularse sustituyendo E_r por el segundo miembro de la (41).

Se pueden relacionar las magnitudes macroscópicas medibles (constante dieléctrica, índice de refracción y densidad) con las magnitudes moleculares (momento dipolar, polarizabilidad y radio molecular), tomando como punto de partida la fórmula obtenida en (12), mediante la expresión:

$$\frac{1}{N} \frac{\varepsilon - 1}{4 \pi} E = \alpha E_i + \frac{\mu^2}{3 k T} E_r$$

Con este objeto, sustituiremos en esta ecuación los valores de E_i y E_r , por los hallados en (40) y (41):

$$E_r = \frac{1}{1 - f \alpha} \frac{3 \varepsilon}{2 \varepsilon + 1} E \quad \text{y} \quad E_i = \left(1 + \frac{f}{1 - f \varepsilon} \frac{\mu^2}{3 k T} \right) E_r$$

Obtendremos así la ecuación:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon - 1}{4 - \pi} E &= N \left(\alpha + \frac{f \alpha}{1 - f \alpha} \frac{\mu^2}{3 k T} + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) E_r \\ &= N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 k T} \cdot \frac{1}{1 - f \alpha} \right) \frac{1}{1 - f \alpha} \cdot \frac{3 \varepsilon}{2 \varepsilon + 1} \end{aligned}$$

de la cual se deducirá fácilmente:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2 + 1)}{12 \pi \varepsilon} = \frac{N}{1 - f \alpha} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 k T} \frac{1}{1 - f \alpha} \right) \quad (43)$$

Si suponemos que las moléculas tienen forma esférica con radio a . La polarizabilidad α y el factor del campo de reacción f , se deducirá de (43) y (37) por las fórmulas:

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot a^3 \quad \text{y} \quad f = \frac{1}{a^3} \cdot \frac{2 \varepsilon - 2}{2 \varepsilon + n^2}$$

que conducirán a la igualdad:

$$\frac{1}{1 - f \alpha} = \frac{n^2 + 2}{3} \cdot \frac{2 \varepsilon + 1}{2 \varepsilon + n^2}$$

Sustituyendo este valor en (43), tendremos la expresión:

$$\frac{\varepsilon - 1}{4 - \varepsilon} = \frac{n^2 + 2}{2 \varepsilon + n^2} N \alpha + \frac{(n + 2)^2 (2 \varepsilon + 1)}{(2 \varepsilon + n^2)^2} \cdot \frac{N \mu^2}{9 k T}$$

que combinada con la ecuación de LORENZ-LORENTZ:

$$\frac{4 \pi}{3} N \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

dará lugar a la siguiente relación, que permite calcular el momento dipolar permanente μ .

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi N} \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2^2)} \quad (44)$$

Si designamos por N_A al número de Avogrado, M al peso molecular, V al volumen molar, y ρ a la densidad. El número de moléculas que hay en un centímetro cúbico, vendrá dado por la igualdad:

$$N = \frac{N_A}{V} = \frac{N_A \rho}{M}$$

y sustituido este valor en N en la expresión anterior, tendremos la fórmula propuesta por **ONSAGER**:

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi} \frac{M}{N_A \rho} \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)}$$

Para comparar esta fórmula con la de **DEBYE**, observaremos que al combinar las fórmulas (9) y (13), tendremos la ecuación:

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi} \frac{M}{N_A \rho} \frac{3(\varepsilon - n^2)}{(\varepsilon + 2)(n^2 + 2)}$$

que se diferencia de la de **ONSAGER**, únicamente en el factor:

$\frac{n^2 + 2\varepsilon}{n^2 + 2} \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon}$ y por tanto se obtendrán para μ valores aproximadamente iguales con ambas fórmulas, si se trata de sustancias como los gases, que tienen constantes dieléctricas ε próximas a la unidad.

La fórmula (45) se puede emplear para hallar el momento dipolar de una sustancia en estado líquido, pero **ONSAGER** extendió el tratamiento a disoluciones mediante la expresión (14):

$$\varepsilon = n^2 + \frac{4 \pi N_2 \mu_2^2}{3 k T} \cdot \frac{\varepsilon_1^2 (n_2^2 + 2)^2}{(2 \varepsilon_1 + n_2^2)^2}$$

TEORIA DE HIGASI Y SRIVASTAVA

Para la determinación del momento dipolar de una molécula, **HIGASI** (15) propuso la ecuación siguiente:

$$\mu = \beta \sqrt{\frac{\Delta \varepsilon}{c_2}} \quad (46)$$

donde μ es el momento dipolar de las moléculas del soluto, c_2 la fracción molar del soluto en un disolvente no polar, $\Delta \varepsilon$ la diferencia entre los valores de las constantes dieléctricas de la solución y del disolvente, y β una constante característica del disolvente empleado.

Para probar la validez de esta ecuación, será necesario relacionar la constante dieléctrica de la solución con la fracción molar del soluto. Podrá demostrarse, que esta relación es de tipo lineal, escribiendo la ecuación (46) en la forma:

$$\mu = \beta \sqrt{\frac{\epsilon - \epsilon_1}{c_2}}; \quad \epsilon = \frac{\mu^2}{\beta^2} c_2 + \epsilon_1 \quad (47)$$

Diferenciando la ecuación (47) con respecto a c_2 , tendremos:

$$\frac{d\epsilon}{dc_2} = \frac{\mu^2}{\beta^2} = \text{const} \quad (48)$$

Resulta evidente, a la vista de la ecuación (47) que la función que relaciona la constante dieléctrica de la solución con la fracción molar del soluto es de tipo lineal, de donde la validez de la ecuación (46) podrá mantenerse cuando los resultados experimentales confirmen la relación lineal exigida.

KRISHNA y SRIVASTAVA (16) determinaron el dominio de concentraciones de seis compuestos orgánicos disueltos en benceno, en el que la solución obedece a la ecuación (46), donde el comportamiento lineal se extendió más allá de 0,1 c_2 .

La ecuación de la recta es:

$$\epsilon = 2,282 + c_2 \frac{d\epsilon}{dc_2}$$

Siendo 2,282 la constante dieléctrica del benceno a 25° C.

Pudiendo calcularse los valores del momento dipolar con la fórmula:

$$\mu = \beta \sqrt{\frac{d\epsilon}{dc_2}} \quad (49)$$

El valor de la constante β para el benceno hallado por HIGASI fue de $0,9 \pm 0,1$ u.e.s., mientras que el valor de dicha constante recalculado por KRISHNA y SRIVASTAVA es de 0,828 n.e.s.

Recientemente, estos autores (17) han corregido la ecuación de DEBYE aplicada al caso de un soluto polar disuelto en un disolvente no polar, obteniendo la fórmula:

$$\mu^2 = \frac{9kTM_1}{4\pi N} \left[\frac{3}{\rho_1(\epsilon_1+2)^2} \frac{d\epsilon}{dc_2} - (L+R) \right] \quad (50)$$

Siendo

$$L = \frac{\epsilon_1 - 1}{\rho_1^2(\epsilon_1 + 2)} \frac{d\rho}{dc_2}$$

$$R = \frac{M_2}{M_1} \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{1}{\rho} \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho} \right)$$

En muchos casos los valores de L y R se anulan individualmente o toman valores muy próximos con signos opuestos, reduciéndose entonces la ecuación (50) a la ecuación (49) donde β tendrá el valor siguiente:

$$\beta = \frac{1}{2(\epsilon_1 + 2)} \sqrt{\frac{27kTM_1}{\pi N \rho_1}}$$

Lo que explica la gran generalidad que adquiere la fórmula sencilla de HIGASI.

PARTE EXPERIMENTAL

CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS EN LAS DETERMINACIONES

Tanto los cresoles como los disolventes, benceno y tetracloruro de carbono, que fueron utilizados en este trabajo, son productos procedentes de la casa "Merck" con garantía del mínimo de impurezas, sometidos en estos laboratorios a destilaciones reiteradas y desecados sobre sulfato magnésico anhidro.

Las constantes físicas obtenidas, que figuran en el cuadro siguiente, concuerdan con las consignadas en la bibliografía, lo que nos ha confirmado la pureza de los productos sometidos en este estudio. (18), (19), (20), (21), (22).

CUADRO I

Productos	Punto de fusión	Punto de ebullición	Densidad a 25° C	Índice de refracción 25° C
Orto cresol	30,8°C	190,8°C	1,0415 g/ml	1,5415 raya D
Meta cresol	10,9°C	202,8°C	1,0279 g/ml	1,5298. raya D
Para cresol	35,6°C	202,0°C	1,0303 g/ml	1,5358 raya D
Benceno	5,4°C	80,18°C	0,8722 g/ml	1,4979 raya D
Tetracloruro de carbono	22,6°C	76,75°C	1,5837 g/ml	1,4583 raya D

Una vez logrados estos productos en las condiciones de pureza contrastada con las constantes físicas citadas, se tuvo en cuenta la posible absorción de la humedad atmosférica durante las manipulaciones. Por lo cual, los productos se conservaron en matraces "Erlenmeyer" apropiados con tapón esmerilado, preservados de la acción de la luz.

Todos los elementos de vidrio empleados, fueron sometidos a una limpieza previa y escrupulosamente desecados en la estufa a 110°C y puestos luego a enfriar en un desecador con cloruro cálcico, para realizar a continuación las pesadas, las determinaciones de la densidad, hacer las disoluciones, las medidas de los índices de refracción, y el llenado de la célula el capacímetro.

DETERMINACION DE LA DENSIDAD DE LOS LIQUIDOS

Para medir la densidad de las disoluciones y de los disolventes (benceno y tetracloruro de carbono) que figuran en esta memoria, se utilizó el método del pienómetro, que consiste en hallar los pesos del líquido problema y del agua ocupando el mismo volumen.

En estas determinaciones, se utilizó un picnómetro de vidrio "Pyrex", diseñado por nosotros, de tipo bicapilar, fig. 4, que por su forma y tamaño facilita el llenado y la limpieza del mismo. Uno de los capilares tiene un codo terminado en pico, que actúa como sifón cuando se introduce un líquido. Por otra parte, los dos capilares son paralelos entre sí, y llevan grabadas sendas escalas milimétricas sobre el vidrio, con coincidencia de los ceros, permitiendo así el enrase del nivel del líquido en las dos escalas a la vez, cuando se hace la lectura del volumen, que él ocupa en el picnómetro.

Una de las ventajas que ofrece este tipo de picnómetro, es que la tensión superficial del líquido, impide que éste se evapore dentro de los capilares, al menos durante el tiempo transcurrido en la medida.

Después de haber llenado el picnómetro por succión, se introduce con los dos capilares en posición vertical en el baño de un ultratermostato a 25°C, para hacer la lectura del enrase del líquido sobre las dos escalas. Siendo colgado a continuación del gancho de una balanza semimicro "Sartorius", que aprecia la quinta cifra decimal, tarada con 25 gm., realizándose de esta manera la pesada.

La fórmula empleada para determinar la densidad de los líquidos a 25°C de temperatura, es

$$\rho_{25^\circ} = \frac{M}{M_0} \left[d_0 \right]_{25^\circ} + \frac{M_0 - M}{M_0} 0,0012$$

que alcanza una exactitud en la cuarta cifra decimal.

Siendo M la masa del líquido y M_0 la masa del agua, ocupando el mismo volumen medido en el picnómetro a 25°C, $[d_0]_{25^\circ}$ la densidad del agua a 25° y

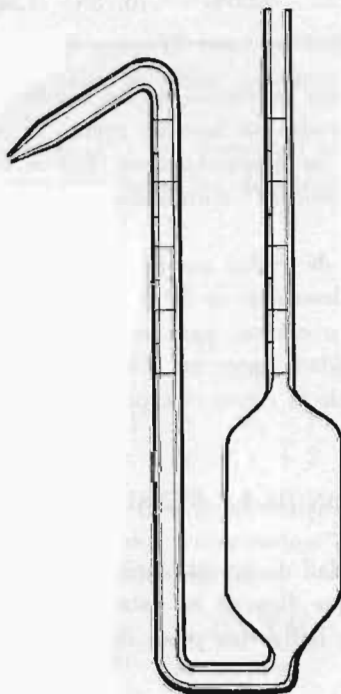


Fig. 4

0,0012 gr/ml la densidad del aire, que es el valor que figura en el término correctivo debido al empuje del aire, con aproximación suficiente para alcanzar la exactitud citada. (23)

MEDIDA DE LOS INDICES DE REFRACCION DE LAS DISOLUCIONES Y DE LOS DISOLVENTES

Los índices de refracción de las disoluciones y de los disolventes que figuran en las tablas de esta memoria, fueron medidos con un refractómetro tipo Abbe a una temperatura de 25°C para la línea D del sodio.

El refractómetro utilizado para las medidas fue el gran modelo Abbe que construye la "Officine Galileo" de Milán, el cual permite medidas directas sobre la escala del instrumento, de índices de refracción comprendidos entre 1,3 y 1,7, con una precisión en la lectura del orden de una unidad de la cuarta cifra decimal.

Como fuente de luz monocromática, se utilizó una lámpara eléctrica de vapor de sodio, y para mantener constante la temperatura de 25°C, se hizo circular alrededor de los prismas de vidrio óptico de Abbe una corriente de agua procedente de un ultratermostato.

Previamente, el refractómetro fue controlado y tarado de acuerdo con las instrucciones que acompañan al instrumento, procedentes de la casa constructora.

Las lecturas, fueron hechas después de obtener una línea neta y acromática del campo de observación, haciendo girar el prisma compensador de Amici, y comprobando la reproducción de las lecturas en cada medida.

METODO DE MEDIDA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LIQUIDOS

Exceptuando el método de las ondas estacionarias, —longitudes de onda inferiores a tres metros— en el que la constante dieléctrica viene dada por la relación entre los cuadrados de las longitudes de onda, en el aire y en el líquido respectivamente, permaneciendo fija la frecuencia de las vibraciones electromagnéticas. Ordinariamente, la constante dieléctrica ϵ se determina a partir de medidas de la capacidad eléctrica, empleando la conocida expresión $\epsilon = C/C_0$, siendo C_0 y C las capacidades del condensador, cuando existe aire y líquido respectivamente entre sus armaduras. Como la constante dieléctrica del aire en las condiciones normales es muy próxima a la unidad, pues vale 1,00058, se acostumbra a tomar C_0 como la capacidad del condensador lleno de aire.

Para la medida de capacidades eléctricas existen tres métodos generales: el del "puente", el de la "resonancia" y el del "heterodino". El método del puente, se suele utilizar para medir constantes dieléctricas de líquidos o soluciones que tengan conductividades específicas hasta $10 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Por consiguiente, es el recomendado para realizar esta clase de medidas con aquellos líquidos que tengan conductividades grandes.

Para los líquidos de conductividades eléctricas pequeñas se pueden emplear indistintamente los métodos de la "resonancia" y del "heterodino"; aunque moderadamente este último es el comunmente empleado para la media de las constantes dieléctricas de los gases y vapores.

En este trabajo, se ha empleado el método de la "resonancia" por tratarse de líquidos orgánicos.

El método de la resonancia consiste en establecer una corriente alternativa de alta frecuencia en el circuito primario, que a su vez, va acoplado a un circuito secundario formado por una capacidad y una autoinducción. La intensidad de la corriente alternativa en el circuito secundario se puede variar a voluntad bien cambiando el valor de la capacidad o el de la autoinducción, alcanzándose la intensidad máxima cuando se cumple la condición:

$$\nu = \frac{1}{2 \pi \sqrt{L C}}$$

siendo ν la frecuencia de la corriente, L la autoinducción y C la capacidad. Entonces se dice, que existe la resonancia.

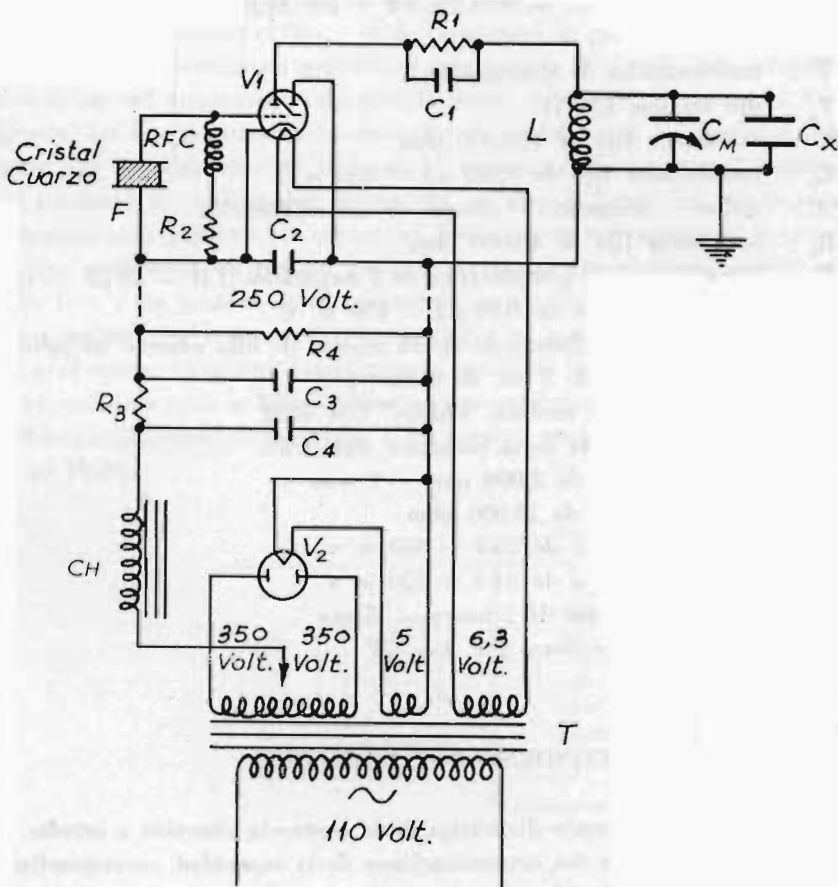
Permaneciendo fijos los valores ν y de L, se obtiene la resonancia ajustando la capacidad de un condensador de precisión en paralelo con la autoinducción en el circuito secundario, hasta que la intensidad de la corriente alcance el valor máximo, lo cual se acusa con un miliamperímetro o con otro detector sensible, conectado al circuito. Una vez lograda la resonancia, se conecta la célula en paralelo con el condensador de precisión, debiendo disminuirse su capacidad hasta que el detector señale nuevamente el máximo de corriente. La diferencia de las dos lecturas en el condensador de precisión dará la capacidad de la célula.

Este método es muy utilizado, desde hace varios años, para medir las constantes dieléctricas de los líquidos, y también ha sido aplicado para los gases. (24)

Siguiendo este método, se construyó en el Laboratorio de Física un aparato de resonancia, análogo al descrito por F. C. ALEXANDER (25) y sólo modificado en algunos detalles. En él, la corriente de la red es recibida a través de un transformador de voltaje constante, y después de rectificada y filtrada de modo parecido a lo que se hace en los receptores de la "radio", pasa al circuito oscilante, alejado unos 30 centímetros.

Este circuito está controlado por un cristal piezoeléctrico de cuarzo de 2 megaciclos y por una válvula electrónica EM 71 (ojo mágico) que cumple el doble papel de oscilador y detector de resonancia (fig. 5).

Cuando la capacidad del condensador de medida (que se encuentra en el circuito modulado de placa), se va aumentando suavemente, y alcanza la resonancia, se establece en el circuito una oscilación con una frecuencia muy próxima a la del cristal de cuarzo, lo cual conduce a una disminución de la intensidad de la corriente de placa. Si ahora, aumentamos ligeramente la capacidad, dejará el circuito modulado de placa de estar en resonancia con el cristal, cesando bruscamente



CIRCUITOS DE RESONANCIA Y DE ALIMENTACION

Fig. 5

la oscilación, lo cual va acompañado de un salto brusco de la corriente de placa y por consiguiente, el ángulo de sombra del "ojo mágico" crece de un modo repentino, análogo a un disparo.

El "ojo mágico" sigue fielmente el fenómeno eléctrico, pues al ir aumentando la capacidad del condensador de medida hasta el valor crítico de la resonancia, veremos disminuir el ángulo de sombra hasta un mínimo, seguido del disparo o ensanchamiento repentino, lo que significa, que se acaba de pasar el punto de resonancia, cesando la oscilación.

La medida de la capacidad deberá hacerse en el momento del disparo del "ojo mágico", lo que requiere cierta habilidad experimental en el observador, para reducir a un mínimo los errores accidentales al realizar las medidas de constantes dieléctricas.

CIRCUITOS DE RESONANCIA Y DE ALIMENTACION

- T : transformador de alimentación
V₁ : ojo mágico. EM 71
R₁ : resistencia fija de 150.000 ohm
C₁ : condensador fijo de 0,001 μ F — 450 w.v.
R.F.C.: radio — frecuencia — choque de 2,5 milihenrios
R₂ : resistencia fija de 40.000 ohm
F : cristal de cuarzo piezoeléctrico de 2 megaciclos (CH — 30 μ F — 105)
C₂ : condensador fijo de 0,01 μ F — 450 w. v.
L : autoinducción. (Solenoides de 35 espiras de hilo número 26 sobre tubo de plástico de 3 cm. de diámetro).
C_M: condensador de medida “Philips” CM 4352
C_X: célula de medida de la constante dieléctrica
R₃ : resistencia fija de 2.000 ohm — 2 watt
R₄ : resistencia fija de 15.000 ohm
C₃ : condensador fijo de 8 μ F — 450 w. v.
C₄ : condensador fijo de 8 μ F — 450 w. v.
CH : bobina de choque de 7 henry — 55 ma
V₂ : válvula rectificadora 5 y 3 — GT

CONDENSADOR DE MEDIDA

Puesto que la constante dieléctrica de la sustancia sometida a estudio, viene dada por la relación entre dos determinaciones de la capacidad, correspondientes a la célula conteniendo el líquido y aire respectivamente, es evidente que no será necesario un contraste exacto de la *unidad de capacidad*, que ha de figurar en la escala del condensador de medida, puesto que esta unidad debe desaparecer como un factor común en la relación de capacidades.

En un principio, utilizamos para comprobar la bondad del aparato, un condensador variable de precisión de 500 μ μ F “Sterling Telephone & Electric Co. Ltd” con una escala dividida en 180 grados y un nonius dividido en 90 partes, cuya escala sigue una ley cuadrática de capacidades. Tomando como capacidad patrón la totalidad de la escala del nonius (9 μ μ F), dicho condensador puede apreciar 0,1 μ μ F.

Con la experiencia previa adquirida en las medidas realizadas con dicho condensador, y en vista de las dificultades que presenta la escala cuadrática, nos decidimos a reemplazarlo por un condensador “Philips” G.M. 4352 de escala lineal y lectura directa, con un margen de capacidad 60 — 360 μ μ F.

Aunque el condensador fue calibrado en la fábrica, mediante su patrón particular, nosotros lo contrastamos con arreglo al siguiente procedimiento. Una capacidad fija de 10 μ μ F, se fue intercalando en etapas sucesivas; para lo cual es suficiente poner esta capacidad en paralelo con el condensador de medida y con otro condensador variable de precisión que llamaremos “condensador de compen-

sación". Se comienza, equilibrando el aparato solamente con el condensador de medida, estando desconectado el fijo, y el de compensación puesto en su valor mínimo. A continuación, se conecta en paralelo el condensador fijo, debiendo girarse hacia atrás el botón del condensador de medida hasta restablecer el equilibrio. La diferencia entre las dos lecturas del condensador de medida dará la capacidad del condensador fijo, en divisiones de la escala. Volviendo a desconectar el condensador fijo, y sin tocar el condensador de medida, se gira el botón del condensador de compensación para aumentar la capacidad, hasta lograr nuevamente el equilibrio.

Una reiteración en sentido inverso, se realizó volviendo a conectar el condensador fijo, y sin tocar el de compensación, se disminuye la capacidad en el condensador de medida, hasta volver a equilibrar el aparato.. Claro es que deberá obtenerse el mismo valor que anteriormente, mediante la diferencia de lecturas.

El contraste total se hizo siguiendo el procedimiento antedicho y aplicándolo a las diversas secciones de la escala, y en nuestro caso se pudo comprobar la ley lineal del Philips.

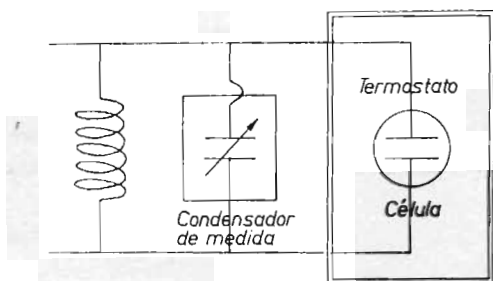


Fig. 6

Ventajas de este condensador de medida son las siguientes:

- 1.—La capacidad es legible directamente.
- 2.—Gran precisión de lectura (lectura por espejo).
- 3.—La lectura se hace más fácil por la posición oblicua de la placa frontal.
- 4.—Es muy reducido el desgaste por uso prolongado del dispositivo de transmisión.
- 5.—Las moderadas dimensiones de las bornas de conexión evitan la influencia de las capacidades parásitas.
- 6.—También se evita gran parte de la perturbación al lograr que las bornas y botón de mando de las conexiones estén muy alejados de ellas.

Margen de capacidad: 60 — 360 $\mu\mu$ F.

Sus pérdidas quedan reducidas al pequeño valor inferior a $2 \cdot 10^{-4}$ para 2 Mc/s.

Coefficiente de temperatura: $23 \cdot 10^{-6} \mu\mu$ F/oC.

Tensión máxima: 750 volt. de tensión de cresta.

Precisión: 0,05 $\mu\mu$ F, de acuerdo con el circuito de resonancia.

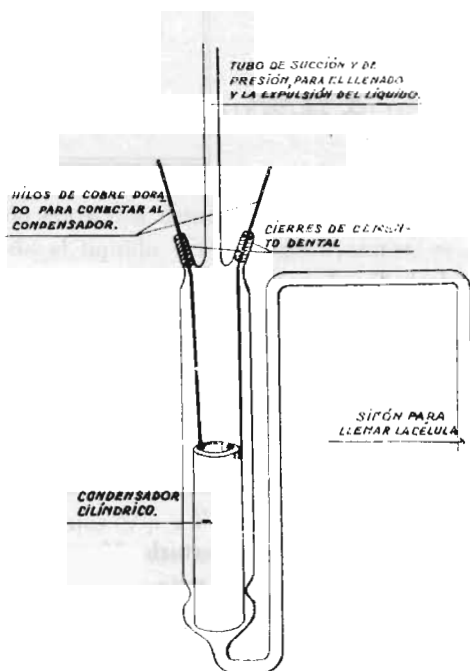
Autoinducción: 0,065 μ H.

Como es sabido, la constante dieléctrica ϵ de una sustancia, puede determinarse por la relación entre las capacidades eléctricas que presenta un condensador cuando dicha sustancia forma el dieléctrico, y cuando las armaduras del mismo están separadas por el vacío. Prácticamente, en lugar del vacío, se toma el aire como patrón unidad, cuya constante dieléctrica es muy próxima a uno ($\epsilon_a \approx 1,00058$ c.g.s.e.).

Puesto que, el condensador de medida y la célula están unidos en paralelo, sus capacidades eléctricas se sumarán, y por consiguiente, la diferencia de lecturas dará la capacidad introducida.

Llamando L_0 a la lectura inicial en el condensador de medida, estando desconectado de éste el conductor de tierra de la célula, y conectado el activo; L_1 la lectura en el condensador de medida, estando conectados los dos polos a la célula, conteniendo solamente aire; L_2 la lectura en el condensador de medida estando conectados los dos polos, y la célula conteniendo el líquido cuya constante se trata de determinar. Evidentemente, la constante dieléctrica del líquido vendría dada, de no intervenir otras causas, por:

$$\epsilon = \frac{L_0 - L_2}{L_0 - L_1}$$



CELULA DE MEDIDA PARA LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LIQUIDOS.

Fig. 7

Pero, realmente no sucede así, pues la capacidad de la célula se incrementa con el valor C_1 , debida a los pequeños aisladores que separan y fijan las dos armaduras del condensador cilíndrico y a la propia de los conductores. Así, cuando la célula contiene aire, idealmente debería dar capacidad C_0 , pero en realidad lo que sucede es que se mide la capacidad $C_0 + C_1$. Después, al medir la capacidad de la célula conteniendo un líquido de constante dieléctrica ϵ , lo que medimos es: $\epsilon C_0 + C_1$. Por tanto tendremos:

$$L_0 - L_1 = C_0 + C_1 ; \quad L_0 - L_2 = \epsilon C_0 + C_1 . \quad (51)$$

restando estas ecuaciones, se deduce: $L_1 - L_2 = C_0 (\epsilon - 1)$. Representando:

$$C_0 = \frac{L_1 - L_2}{\epsilon - 1} \quad C_1 = (L_0 - L_1) - C_0$$

Capacidad de la célula vacía Capacidad correctiva

Para determinar con estas ecuaciones los valores de C_0 y de C_1 se procede experimentalmente con un líquido constante dieléctrica conocida. Algunos investigadores de esta especialidad, ordinariamente emplean el benceno como líquido patrón, al que recientemente se le asigna una constante dieléctrica $\epsilon = 2,273$, a 25°C , valor adoptado en este trabajo.

También suelen emplearse como líquidos patrones, el tetracloruro de carbono y el dioxano, con constantes dieléctricas 2,2267 y 2,210, respectivamente a 25°C .

De la ecuación (51) se deduce el valor:

$$\epsilon = \frac{L_0 - L_2 - C_1}{C_0} \quad (52)$$

A la vista de esa ecuación, aparece lo importante que es la determinación con la máxima precisión posible de los valores C_0 y C_1 , o sean: el primero, que representa el valor verdadero de la capacidad de la célula conteniendo aire, y el segundo, la corrección debida a la capacidad parásita de los conductores y de los aisladores que separan los dos cilindros de la célula.

De aquí lo delicado de esta parte del aparato de medida de constantes dieléctricas.

Por este motivo, se fueron ensayando previamente varios modelos de células, todas ellas fundadas en el condensador cilíndrico, cuya capacidad se calcula mediante la fórmula conocida de electricidad: $C = 0,2416 \frac{l}{\log r_1 - \log r_2}$. Siendo l la longitud de los cilindros, r_1 el radio interno del cilindro exterior y r_2 el radio externo del cilindro interior; expresado todo ello en centímetros, se obtendrá la capacidad en microfaradios.

Los dos tipos de condensador usados por los especialistas, son el de dos armaduras coaxiales y el de tres, también cilíndricas de eje común. Después de haber estudiado las ventajas y los inconvenientes en ambos tipos de condensado-

res, optamos por el de dos armaduras; pues, si bien el de tres hojas cilíndricas presenta la ventaja de proteger la armadura media, que es la activa, mediante las otras dos conectadas a tierra, en cambio, presenta la desventaja de exigir una mayor precisión de ajuste al montar los cilindros, y por tanto, es más difícil de construir con los medios disponibles en este Laboratorio; por otra parte, hubo de reducirse en nuestro modelo, en unos 3 cm. la longitud del condensador, para lograr una buena resonancia en el circuito de este nombre, (debiendo indicar la equivalencia del aparato a la suma de las capacidades de dos cilindros iguales montados en paralelo). Son de señalar las ventajas de reducir el número de aisladores y por tanto las perturbaciones que causan en la homogeneidad del campo entre las armaduras, resultando también más ventajoso para experimentar con líquidos.

Las características del condensador construido cuidadosamente en este Laboratorio de Física, son las siguientes:

longitud del cilindro externo..., 6 cm., y su diámetro interior... 12 mm.

longitud de la armadura interna..., 5,8 cm., y su diámetro externo..., 10,9 mm.

Para evitar el ataque posible del latón por los líquidos orgánicos con los que debe establecer un buen contacto el condensador, ambos tubos fueron recubiertos electrolíticamente con oro, y la misma protección se aplicó a las soldaduras de los conductores con los cilindros, empleando soldadura argéntica.

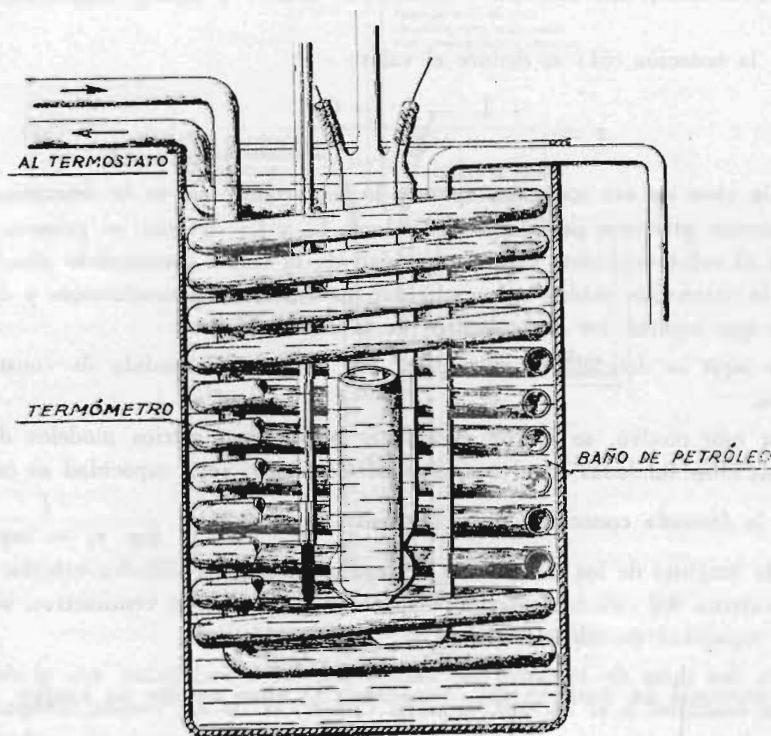


Fig. 8

Los cilindros interior y exterior, fueron montados y ajustados coaxialmente mediante seis pequeños "diamantes de bisutería", formando dos grupos de a tres, equidistantes, cada uno, inmediatos a las extremidades del condensador; el montaje de los diamantes asegura la separación de las armaduras, apoyándose las partes cónicas en los correspondientes taladros sobre la armadura interna, mientras que las pequeñas bases de los cristales sirven de topes a la armadura externa. Consideramos preferible este tipo de montaje al que se describe por otros autores, utilizando tiras de mica o delgadas varillas de vidrio, que evidentemente, al presentar mayor superficie extraña entre los cilindros, perturban apreciablemente la distribución homogénea de las líneas de fuerza del campo eléctrico.

El condensador antedicho se instaló en una vasija especial de vidrio (fig. 7) que remata superiormente en un tubo vertical, y por la parte inferior, la vasija se prolonga en otro tubo de doble codillo, el cual actúa como un sifón.

Los dos hilos de la conducción eléctrica salen de la vasija por dos tubitos, taponados con cemento impermeable. Gracias a las estrangulaciones que ofrece la vasija, se impide cualquier desplazamiento accidental del condensador.

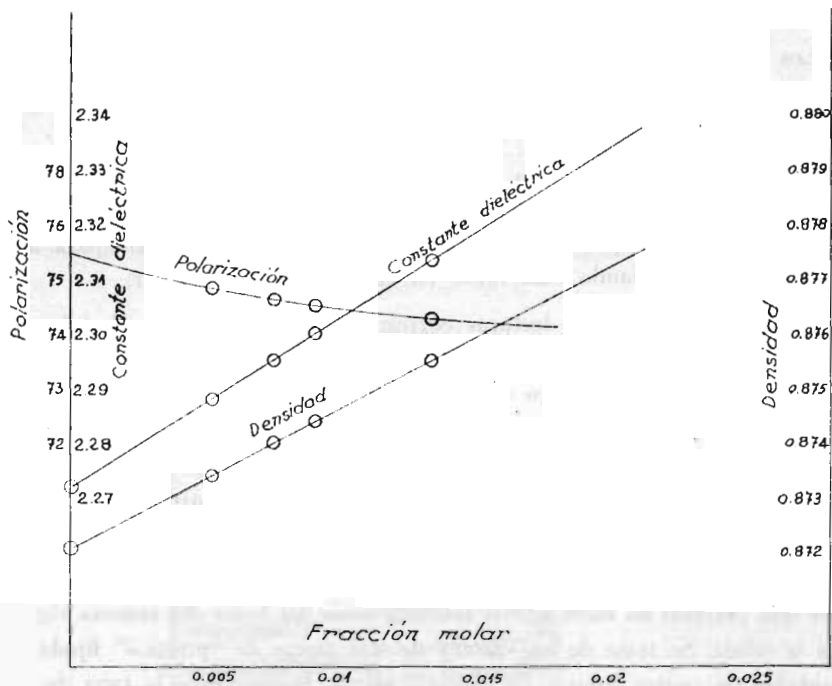
Para llenar esta célula con el líquido se procede de la manera siguiente: se coloca en un vasito de pirex el líquido-problema, y se succiona por el sifón mediante y el tubo superior de aspiración, la cantidad estrictamente necesaria para alcanzar el nivel señalado, quedando sumergido en él todo el condensador.

Una vez realizadas las lecturas correspondientes al condensador de medida, se expulsa el líquido a través del sifón, soplando suavemente con la pera de goma enlazada al tubo superior. Como es natural, quedarán en la célula residuos del líquido-problema, que se eliminan mediante corrientes de aires sucesivas insufladas, si se trata de simples valores, y apelando en otros casos a lavados con alcohol absoluto, expulsando finalmente sus vapores por corrientes de aire seco.

Se regula la temperatura de la célula mediante un baño de líquido contenido en un vaso de vidrio de gruesas paredes que soporta un serpentín de cobre a la vez que permite un buen apoyo sobre la base del baño del sistema rígido que alberga la célula. Se trata de un sistema de dos placas de "plástico" fijadas en las extremidades de cuatro tubitos de ebonita, siendo transparente la tapa de esta especie de jaula, la cual descansa en los bordes de la vasija externa. La calefacción corrió a cargo de un ultra-termostato, "Höppler", enlazado con el serpentín.

Empleamos petróleo refinado como líquido para el baño, por tener una constante dieléctrica pequeña (2.1); el agua no es conveniente por presentar una constante dieléctrica alta, además que influye eléctricamente sobre el condensador de la célula, y una variación de pocos milímetros en el nivel daría lugar a errores apreciables. La temperatura fue medida con un termómetro de mercurio construido por Warmbrunn Quilitz, que aprecia 1/50 grados centígrados.

La alta sensibilidad de la célula, requiere que se cumplan rigurosamente las condiciones de reposo y estabilidad de la temperatura en lo que sea posible.



o = cresol disuelto en benceno a 25°C.

DISOLUCION DE o-CRESOL EN BENCENO -METODO DE EXTRAPOLACION GRAFICO.

1	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa del benceno	Moles del benceno	Total de moles	Fracción molar del soluto c_2	Fracción molar del benceno c_1
1	0,1295	0,001198	17,9207	0,22943	0,23063	0,0051945	0,99480
2	0,1893	0,0017506	18,2134	0,23318	0,23493	0,007452	0,99255
3	0,2290	0,002117	18,2144	0,23319	0,23531	0,009001	0,99099
4	0,3357	0,003105	18,0243	0,23076	0,23386	0,013277	0,98673

1	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa del benceno	Moles del benceno	Total de moles	Fracción molar del soluto c_2	Fracción molar del benceno c_1
1	78,11	2,2730	0,87219	26,6803	0,25081	74,962	1,49794
2	78,2659	2,2892	0,87350	26,93111	0,3577	74,683	1,49865
3	78,3339	2,2962	0,8741	27,0380	0,4313	74,600	1,4987
4	78,3802	2,3010	0,8745	27,1116	0,6329	74,349	1,4991

Peso molecular del o-cresol: $M_2 = 108,13$
 Índice de refracción del o-cresol a 25°C.: $n_2 = 1,5415$
 Densidad del o-cresol a 25°C: $\rho_2 = 1,0415$

$$P_b = 1,05 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} = 1,05 \frac{1,37622}{4,37622} \frac{108,13}{1,0415} = \frac{156,25}{4,5578} = 34,281$$

Extrapolando gráficamente: $P_2 \infty = \lim_{c_2 \rightarrow 0} P = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \right) = 75,6$

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-15} \times \sqrt{(P_2 \infty - P_b)T} = 0,0128 \times 10^{-15} \times \sqrt{(75,6 - 34,281) 298} = 0,0128 \times 10^{-15} \times \sqrt{41.319 \times 298} = 0,0128 \times 10^{-15} \times \sqrt{12313,062} = 0,0128 \times 10^{15} \times 110,96 = 1,42 D.$$

DISOLUCION DE o-CRESOL EN BENCENO - METODO DE EXTRAPOLACION
DE HEDESTRAND

	Fracción molar del soluto = x	ε	xε	x ²	ρ	xρ
1	0,0051945	2,2892	0,0118912	0,000026983	0,8735	0,0045374
2	0,007452	2,2962	0,0171113	0,000055532	0,8741	0,0065138
3	0,009001	2,3010	0,0207113	0,000081018	0,8745	0,0078714
4	0,013277	2,3142	0,0307256	0,000176279	0,8756	0,0116253
	0,0349245	9,2006	0,0804394	0,000339812	3,4977	0,0305479

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 x + \epsilon_1$; $\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 x + \rho_1$ calculando por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \epsilon - n \sum x \epsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,32132635 - 0,3217576}{0,001219721 - 0,001359247} = \frac{0,0004312}{0,0001395} = 3,091039$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum x \rho}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,1221916 - 0,1221554}{0,0001395} = \frac{0,0000362}{0,0001395} = 0,259498$$

Polarización del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 - \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} = 36,9343 + 14,7147 \times 3,09104 - 30,59 \times 0,2595 = 74,48$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(74,48 - 34,281)298} = 1,40 \text{ D}$$

DISOLUCION DE o-CRESOL EN BENCENO - METODO DE EXTRAPOLACION
DE HALVERSTADT Y KUMLER.

	Fracción en peso del solutu w_2	ε	$w_2 \varepsilon$	w_2^2	V	$w_2 V$
1	0,0071744	2,2892	0,016424	0,000051472	1,1448	0,00821325
2	0,0102865	2,2962	0,023620	0,000105812	1,1443	0,01177084
3	0,0124163	2,3010	0,028570	0,000154164	1,1435	0,01419804
4	0,0182843	2,3142	0,042313	0,000334316	1,1422	0,02088433
	0,0481615	9,2006	0,110927	0,000645764	4,5748	0,05506646

Valores de las pendientes de las rectas: $\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha w_2$; $v = v_1 + \beta w_2$
calculadas por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{\sum w_2 \sum \varepsilon - n \sum w_2 \varepsilon}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,443115 - 0,443708}{0,00232 - 0,002583} =$$

$$= \frac{0,000593}{0,000263} = 2,25475$$

$$\beta = \frac{\sum w_2 \sum v - n \sum w_2 v}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,22032923 - 0,22026584}{-0,000263} = -0,241$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{30v_1 M_2}{(\varepsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) =$$

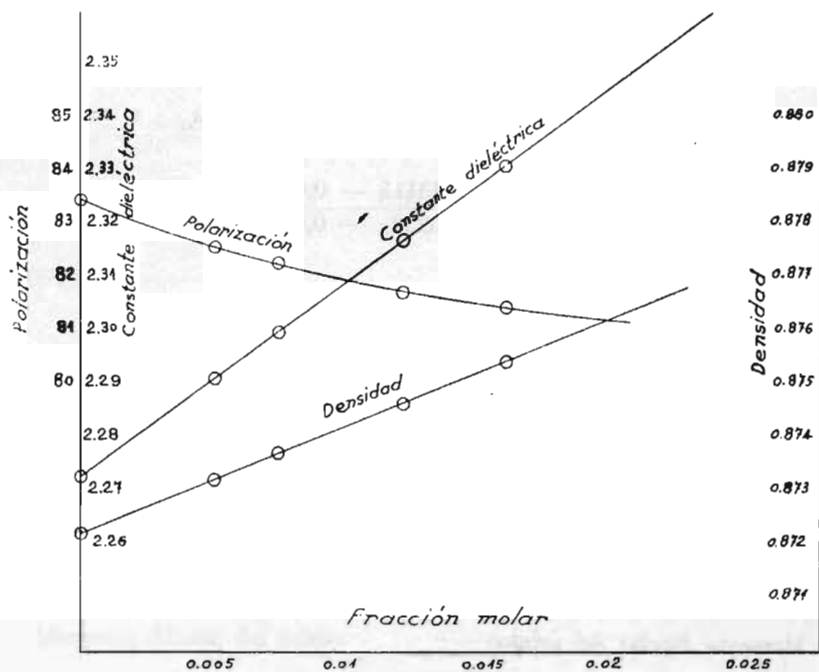
$$= 20,37 \alpha + 32,21376 (1,14654 + \beta) =$$

$$= 20,37 \times 2,25475 + 32,21376 (1,14654 - 0,24054) = 75,115$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P)T} =$$

$$= 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(75,115 - 34,281) 298} = 1,41 \text{ D.}$$



m-cresol disuelto en benceno a 25° C.

DISOLUCION DE m— CRESOL EN BENCENO . METODO DE
EXTRAPOLACION GRAFICO.

	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa del benceno	Moles del benceno	Total del moles	Fracción molar del soluto c	Fracción molar del benceno c
1	0,1090	0,0010084	15,4012	0,197173	0,19818	0,005088	0,99491
2	0,1148	0,001062	10,8636	0,139080	0,14014	0,007578	0,99242
3	0,2055	0,0019005	12,0194	0,15578	0,15580	0,012200	0,98780
4	0,2667	0,002466	11,7831	0,15332	0,15332	0,01608	0,98392

	$c_1 M_1 + c_2 M_2$	ε	ρ	P_{12}	$P_{12} - P_1$	P_2	Indice de refacción.
	78,11	2,2730	0,87219	26,6803 P			1,49794
1	78,2626	2,2910	0,87322	26,9648	0,2845	82,613	1,4981
2	78,3389	2,2996	0,87370	27,1017	0,4214	82,288	1,4982
3	78,4762	2,3155	0,87460	27,3519	0,6716	81,732	1,4984
4	78,5900	2,3290	0,87540	27,5612	0,8809	81,732	1,4984

Peso molecular del m-cresol: $M_2 = 108,13$
 Índice de refracción del m-cresol a 25° C: $n_2 = 1,5298$
 Densidad del m-cresol a 25° C: $\rho_2 = 1,0279$

$$P_D = 1,05 \frac{1,5295^2 - 1}{1,5295^2 + 2} \frac{108,13}{1,0279} = 1,05 \frac{1,34}{4,34} \frac{108,13}{1,0279} = 34,1$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita, deducida por extrapolación gráfica:

$$P_{2\infty} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \right) = 83,6$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \cdot 10^{-18} \sqrt{(83,6 - 34,1)298} = 1,55 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE m-CRESOL EN BENCENO . METODO DE EXTRAPOLACION
DE HEDESTRAND.

	Fracción molar del soluto x	ε	x ε	x ²	Densidad ρ	xρ
1	0,005088	2,2910	0,0116566	0,000025888	0,87322	0,0044429
2	0,007578	2,2996	0,0174264	0,000057426	0,87370	0,0066209
3	0,012200	2,3155	0,0282491	0,000148840	0,87460	0,0106701
4	0,016080	2,3290	0,0374503	0,000258566	0,87540	0,0140764
<hr/>						
	0,040946	9,2351	0,0947824	0,000490720	3,49692	0,0358103

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 x + \epsilon_1$ y $\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 x + \rho_1$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \epsilon - n \sum x \epsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,3781404 - 0,3791296}{0,00167657 - 0,00196288} = 3,45512$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum x \rho}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,14318488 - 0,14324156}{- 0,0002863} = 0,197974$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 - \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} =$$

$$= 36,9343 + 3,45512 \times 14,7147 - 30,59 \times 0,197974 = 81,719$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \cdot 10^{-18} \sqrt{(81,719 - 34,1)298} =$$

$$= 1,52 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE m-CRESOL EN BENCENO - METODO DE EXTRAPOLACION DE HALVERSTADT Y KUMLER.

Fración en peso del soluto = w_2	ε	$w_2 \varepsilon$	w_2^2	V	$w_2 V$
1,0070276	2,2910	0,016100	0,000049387	1,14519	0,00804794
0,0104569	2,2996	0,024047	0,000109347	1,14456	0,01196855
0,0168100	2,3155	0,038923	0,000282576	1,14338	0,01922022
0,0221331	2,3290	0,051548	0,000489874	1,14233	0,02528330
0,0564276	9,2351	0,130618	0,000931184	4,57546	0,06452001

Valores de las pendientes de las rectas: $\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha w_2$ y $v = v_1 + \beta w_2$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{\sum w_2 \sum \varepsilon - n \sum w_2 \varepsilon}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,0564276 \times 9,2351 - 4 \times 0,130618}{0,00318407 - 0,00372474} = 2,51373$$

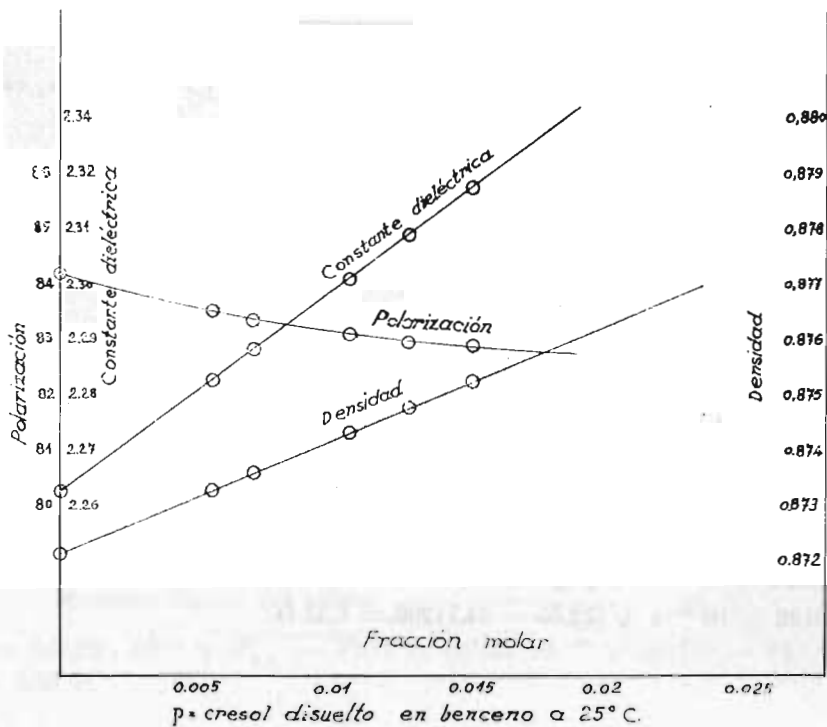
$$\beta = \frac{\sum w_2 \sum V - n \sum w_2 V}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,0564276 \times 4,57546 - 4 \times 0,06452001}{-0,00054067} = -0,189$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{3 \alpha V_1 M_2}{(\varepsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) = 20,37 \times 2,51373 + 32,21376(1,14654 - 0,189) = 82,05$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(82,05 - 34,1)298} = 1,53 \text{ D.}$$



DISOLUCION DE p-CRESOL EN BENCENO - METODO DE EXTRAPOLACION GRAFICO

	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa del benceno	Moles del benceno	Total de moles	Fracción molar del soluto c	Fracción molar del benceno c
1	0,867	0,0008018	11,3342	0,1451	0,145902	0,005495	0,9945
2	0,1935	0,001789	19,7708	0,2531	0,15766	0,0010187	0,99298
3	0,1800	0,001665	12,1896	0,1560	0,15766	0,010560	0,98947
4	0,3060	0,002830	17,2485	0,2208	0,22365	0,012654	0,98735
5	0,4230	0,003912	20,0653	0,2569	0,26079	0,015001	0,98509

	$c_1 M_1 + c_2 M_2$	ε	ρ	P_{12}	$P_{12} - P_1$	P_2	Indice de refracción
	78,11	2,2730	0,87219	26,6803			1,49794
1	78,2746	2,2932	0,87330	26,99865	0,21835	84,615	1,4981
2	78,3206	2,2988	0,87364	27,08563	0,40533	84,430	1,4982
3	78,3206	2,3116	0,87435	27,2869	0,60660	84,123	1,4984
4	78,4902	2,3194	0,8748	27,4054	0,72510	83,983	1,4985
5	78,5603	2,3280	0,8753	27,53955	0,85925	83,963	1,4987

Peso molecular del p — cresol $M_2 = 108,13$
 Índice de refracción del p — cresol a 25° C $n_2 = 1,5358$
 Densidad del p — cresol a 25° C $\rho_2 = 1,0303$

$$P_D = 1,05 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} = 1,05 \frac{1,35868}{4,35868} \frac{108,13}{1,0303} = 32,731 \times 1,05 = 34,35$$

Extrapolando gráficamente: $P_{2x} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} P_2 = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \right) = 85,2$

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(P_{2x} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(85,2 - 34,5)298} = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{15108,60} = 0,0128 \times 10^{-18} \times 122,917 = 1,573 \text{ D.}$$

DISOLUCION DEL p-CRESOL EN BENCENO - METODO DE EXTRAPOLACION
DE HEDESTRAND

Fracción molar del soluto = x	ε	$x \varepsilon$	$x^2 \rho$	Densidad	$x \rho$
0,005495	2,2932	0,0126011	0,000030195	0,87330	0,0047988
0,0070187	2,2988	0,0161346	0,000049262	0,87364	0,0061318
0,0105600	2,3116	0,0244105	0,000111514	0,87435	0,0092331
0,0126540	2,3193	0,029484	0,000160124	0,87480	0,0110697
0,0150010	2,3280	0,0349223	0,000225030	0,87530	0,0131304
0,0507287	11,5509	0,1174169	0,000576125	4,37139	0,0443638

Valores de las pendientes de las rectas: $\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_0 x + \varepsilon_1$; $\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_0 x + \rho_1$
calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right) = \frac{\sum x \sum \varepsilon - n \sum x \varepsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,585962 - 0,5870845}{0,0025734 - 0,0028806} = 3,6537$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right) = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum x \rho}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,221755 - 0,22182}{-0,00030722} = 0,21$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}\right)_0 - \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_0 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} =$$

$$= 36,9343 + 3,6537 \times 14,7147 - 30,59 \times 0,21 = 84,3$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(84,3 - 34,5)298} = 1,56 \text{ D.}$$

DISOLUCION DEL p-CRESOL EN BENCENO . METODO DE EXTRAPOLACION
DE HALVERSTADT Y KUMLER

Fracción molar del soluto = w_2	ε	$w_2 \varepsilon$	w_2^2	Volumen específico = V	$w_2 V$
0,0075913	2,2932	0,017408	0,0000576278	1,145081	0,00869265
0,0096923	2,2988	0,022281	0,0000939407	1,144636	0,01109415
0,0145518	2,3116	0,033638	0,0002117549	1,143706	0,01664298
0,0174314	2,3193	0,040429	0,0003038537	1,143118	0,01992615
0,0206459	2,3280	0,048064	0,0004262532	1,142465	0,02358722
0,0699127	11,5509	0,161820	0,0010934303	5,719006	0,07994315

Valores de las pendientes de las rectas: $\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha w_2$ y $V = V_1 + \beta w_2$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{0,8075546 - 0,8091}{0,0048877856 - 0,0054671515} = 2,6674$$

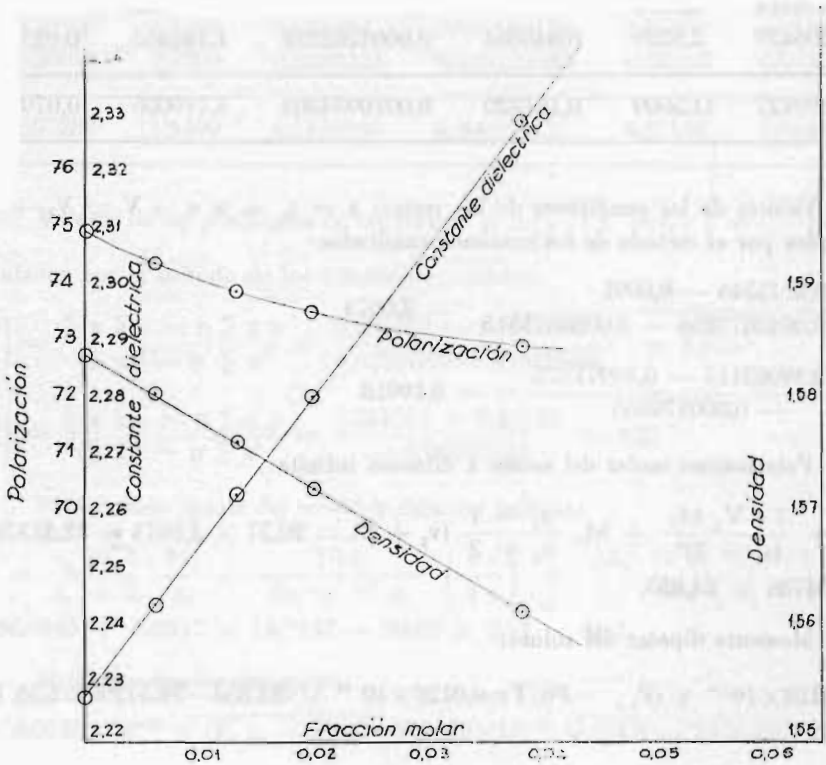
$$\beta = \frac{0,39983115 - 0,39971575}{- 0,000579366} = - 0,19918$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2x} = \frac{3 \alpha V_1 M_2}{(\varepsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) = 20,37 \times 2,6674 + 32,21376 \times 0,94736 = 84,853.$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(P_{2x} - P_D) T} = 0,0128 \times 10^{-18} \sqrt{(84,853 - 34,5) 298} = 1,56 \text{ D.}$$



O - cresol disuelto en Cl_4C a $25^{\circ}C$.

DISOLUCION DE o-CRESOL EN Cl₄C . METODO DE EXTRAPOLACION
GRAFICO

	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa de Cl ₄ C	Moles de Cl ₄ C	Total de moles	Fracción molar del soluto = c ₂	Fracción molar del Cl ₄ C = c ₁
1	0,1690	0,0015629	38,4312	0,24981	0,25137	0,0062175	0,993794
2	0,2483	0,0022963	25,7829	0,16759	0,16989	0,0135163	0,98647
3	0,3814	0,0035272	26,5968	0,17289	0,17642	0,0199932	0,97999
4	0,7228	0,0066845	25,5717	0,16699	0,17367	0,0384897	0,96154

	c ₁ M ₁ + c ₂ M ₂	\bar{n}	ρ	P ₁₂	P ₁₂ - P ₁	P ₂	Indice de refracción
	153,84	2,2273	1,5842	28,192		74,432	1,4591
1	153,565	2,2443	1,58081	28,4795	0,2875	74,432	1,4591
2	153,221	2,2640	1,5765	28,9103	0,6183	73,938	1,4598
3	152,924	2,2811	1,57258	28,0998	0,9078	73,582	1,4609
4	152,085	2,3300	1,5615	29,9931	0,7243	72,991	1,4648

Peso molecular del o-cresol M₂ = 108,13

Indice de refracción del o-cresol a 25° C n₂ = 1,5415

Densidad del o-cresol a 25° C ρ₂ = 1,0415

$$P_D = 1,05 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} = 1,05 \frac{1,376222}{4,376222} \frac{108,13}{1,0415} = 1,05 \frac{148,81088}{4,557835} = 34,28$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita, deducida por extrapolación gráfica:

$$P_{2\infty} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \right) = 75$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(75 - 34,28) 298} = 1,41 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE o-CRESOL EN Cl_4C . METODO DE EXTRAPOLACION
DE HEDESTRAND

	Fracción molar del soluto — x	ε	x ε	x ²	Densidad ρ	x ρ
1	0,0062175	2,2443	0,013954	0,00003866	1,58081	0,0098287
2	0,0135163	2,2640	0,030601	0,00018269	1,57650	0,0213084
2	0,0199932	2,2811	0,045606	0,00039973	1,57258	0,0314409
4	0,0384897	2,3300	0,089681	0,00148145	1,56150	0,0601017
<hr/>						
	0,0782167	9,1194	0,179842	0,00210253	6,29139	0,1226797

Valores de las pendientes de las rectas: $\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_0 x + \varepsilon_1$ y $\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 x + \rho_1$

calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \varepsilon - n \sum x \varepsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,7132894 - 0,719368}{0,00611785 - 0,008410128} = 2,64482$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum \rho x}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,4920917 - 0,4907188}{- 0,0022983} = - 0,58735$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2z} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_0 - \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} = 19,816 + 2,64482 \times 16,3025 + 0,59735 \times 17,7965 = 73,564.$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2z} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(73,564 - 34,28)298} = 1,38$$

DISOLUCION DE o-CRESOL EN Cl₄C . METODO DE EXTRAPOLACION
DE HALVERSTADT Y KUMLER

Fracción en peso del soluto = w ₂	ε	w ₂ ε	w ₂ ²	Volumen específico = v	vw ₂
0,0043782	2,2443	0,009826	0,0000191686	0,632587	0,00276959
0,0095385	2,2640	0,021595	0,0000909830	0,634316	0,00605042
0,0141373	2,2811	0,032249	0,0001998632	0,635898	0,00898988
0,0274886	2,3300	0,064048	0,0007556231	0,640410	0,01760397
0,0555426	9,1194	0,127718	0,0010656379	2,543211	0,03541386

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \epsilon_1 + \alpha w_2$ y $v = v_1 + \beta w_2$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{\sum w_2 \sum \epsilon - n \sum w_2 \epsilon}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,5065152 - 0,5108728}{0,00308498 - 0,0042625516} = 3,7005$$

$$\beta = \frac{\sum w_2 \sum v - n \sum w_2 v}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,14125655 - 0,14165544}{- 0,00117757} = 2,22846$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha v_1 M_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) =$$

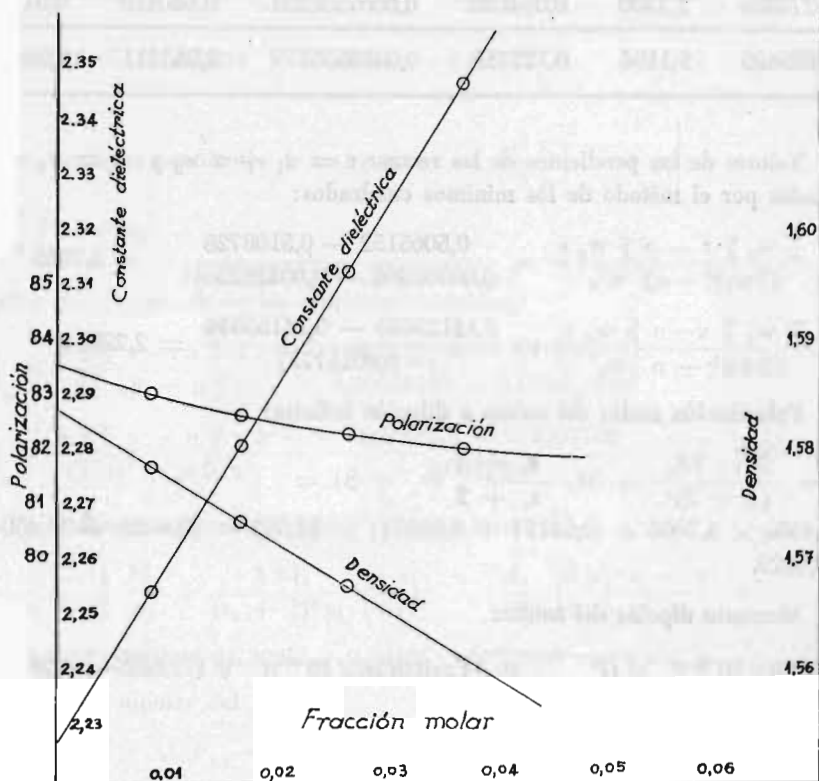
$$= 11,4586 \times 3,7005 + (0,63123 + 0,33874) \times 31,393 = 42,4025 + 30,4504 =$$

$$= 72,8529.$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(72,8529 - 34,28)298} =$$

$$= 1,37 \text{ D.}$$



m-cresol disuelto en CCl₄ a 25° C.

DISOLUCION DE m-CRESOL EN Cl₄C A 25° C. - METODO DE
EXTRAPOLACION GRAFICA

	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa de Cl ₄ C	Moles de Cl ₄ C	Total de moles	Fracción molar del soluto = c ₂	Fracción molar del Cl ₄ C = c ₁
1	0,1267	0,001172	20,6523	0,13425	0,13542	0,008654	0,99136
2	0,2280	0,002108	19,0023	0,12352	0,12563	0,01678	0,98320
3	0,3972	0,003673	20,7702	0,13501	0,13868	0,02649	0,97353
4	0,5097	0,004714	18,8085	0,12226	0,12697	0,03713	0,96290

	c ₁ M ₁ +c ₂ M ₂	ε	ρ	P ₁₂	P ₁₂ - P ₁	P ₂	Indice de refcción.
Cl ₄ C	153,84	2,2273	1,5842	28,192			1,4584
1	153,45	2,2550	1,5788	28,66712	0,47512	83,094	1,4593
2	153,07	2,2812	1,5738	29,10664	0,91464	81,700	1,4602
3	152,63	2,3126	1,5680	29,62694	0,43494	82,361	1,4614
4	152,15	2,3470	1,5615	30,19311	2,00111	82,087	1,4622

Peso molecular del m-cresol M₂ = 108,13
 Índice de refracción del m-cresol a 25° C n₂ = 1,5298
 Densidad del m-cresol a 25° C ρ₂ = 1,0279

$$P_D = 1,05 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{\rho_2} = 1,05 \frac{1,5298^2 - 1}{1,5298^2 + 2} \frac{108,13}{1,0279} = 34,1$$

Extrapolando gráficamente: P_{2∞} = 83,5

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(83,5 - 34,1) \cdot 298} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{14721,2} = 0,0128 \times 10^{-18} \times 121,33 = 1,55 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE m-CRESOL EN Cl_4C A $25^\circ C.$. METODO DE
EXTRAPOLACION DE HEDESTRAND

	Fracción molar del soluto x	ε	x ε	x ²	ρ	xρ
1	0,008654	2,2550	0,019515	0,000074892	1,5788	0,013663
2	0,01678	2,2812	0,038278	0,000281568	1,5738	0,026408
3	0,02649	2,3126	0,061261	0,000701720	1,5680	0,041536
4	0,03713	2,3470	0,087144	0,001378637	1,5615	0,057979
	0,089054	9,1958	0,206198	0,002436817	6,2821	0,139586

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_o x + \epsilon_1$ y

$\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_o x + \rho_1$ Calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_o = \frac{\sum x \sum \epsilon - n \sum x \epsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,818923 - 0,8247928}{0,007930615 - 0,009747268} = 3,2491$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_o = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum x \rho}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,559446 - 0,5583444}{-0,0018066} = -0,61$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_o = \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_o \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} =$$

$$= 19,816 + 16,3025 \times 3,24908 + 17,7965 \times 0,60998 = 83,639$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(83,639 - 34,1)298} =$$

$$= 1,55 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE m-CRESOL EN Cl₄C A 25° C. - METODO DE
HALVERSTADT Y KUMLER

Fracción en peso del soluto = w ₂	ε	w ₂ ε	w ₂ ²	v	w ₂ v	
1	0,0060975	2,2550	0,0137498	0,000037179	0,63339	0,0038621
2	0,0118563	2,2812	0,0210465	0,000140571	0,63540	0,0075335
3	0,0187647	2,3126	0,0433952	0,000352114	0,63775	0,0119672
4	0,0263844	2,3470	0,0619243	0,000696138	0,64041	0,0168968
	0,0631029	9,1958	0,1461158	0,001226002	2,54695	0,0402596

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \epsilon_1 + \alpha w_2$ y $v = v_1 + \beta w_2$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{\sum w_2 \sum \epsilon - n \sum w_2 \epsilon}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,5802818 - 0,5844632}{0,003981976 - 0,004904} = 4,5351$$

$$\beta = \frac{\sum w_2 \sum v - n \sum w_2 \epsilon}{(\sum w)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,16072 - 0,1610385}{-0,000922} = 0,34544$$

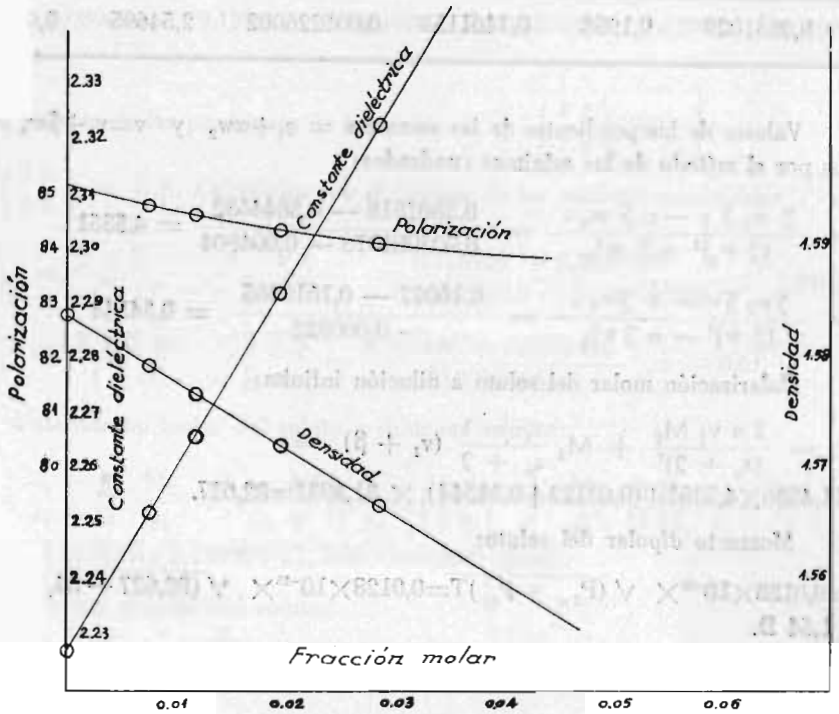
Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{3 \alpha v_1 M_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) =$$

$$= 11,4586 \times 4,5351 + (0,63123 + 0,34544) \times 31,3931 = 82,627.$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(82,627 - 34,1)298} = 1,54 \text{ D.}$$



η -cresol disuelto en Cl_4C a 25° C.

DISOLUCION DE p-CRESOL EN Cl₄C - METODO DE EXTRAPOLACION
GRAFICO

	Masa del soluto	Moles del soluto	Masa de Cl ₄ C	Moles de Cl ₄ C	Total de moles	Fracción molar del soluto = c ₂	Fracción molar del Cl ₄ C = c ₁
1	0,1432	0,0013243	26,9528	0,17520	0,17653	0,007502	0,99246
2	0,2117	0,0019578	25,4299	0,16530	0,16726	0,011705	0,98828
3	0,3458	0,0031980	24,7932	0,16116	0,16436	0,019457	0,98053
4	0,5257	0,0048617	25,4459	0,16540	0,17026	0,028554	0,97145

	c ₁ M ₁ +c ₂ M ₂	ε	ρ	P ₁₂	P ₁₂ - P ₁	P ₂	Indice de refracción
	153,84	2,2273	1,5842	28,192=P			1,4584
1	153,497	2,2521	1,5795	28,6164	0,4244	84,778	1,4597
2	153,303	2,2660	1,5768	28,8527	0,6607	84,639	1,4610
3	152,949	2,2920	1,5722	29,2847	1,0927	84,355	1,4618
4	152,535	2,3225	1,5667	29,7882	1,5962	84,093	1,4655

Peso molecular del p-cresol M₂ = 108,13
 Índice de refracción del p-cresol a 25° C n₂ = 1,5358
 Densidad del p-cresol a 25° C ρ₂ = 1,0303

$$P_D = 1,05 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \frac{M_2}{\rho} = 1,05 \frac{1,35868}{4,35868} \frac{108,13}{1,0303} = 32,731 \times 1,05 = 34,35$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita, deducida por extrapolación gráfica:

$$P_{2\infty} = \lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1 \right) = 85,2$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(85,2 - 34,35)298} = 1,57 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE p-CRESOL EN Cl₄C - METODO DE EXTRAPOLACION
DE HEDESTRAND

	Fracción molar del soluto = x	ε	xε	x ²	Densidad ρ	xρ
1	0,007502	2,2521	0,0168952	0,00005628	1,5795	0,0118494
2	0,011705	2,2660	0,0265235	0,00013701	1,5768	0,0184564
3	0,019457	2,2920	0,0445954	0,00037857	1,5722	0,0305903
4	0,028554	2,3225	0,0663166	0,00081533	1,5667	0,0447355
	0,067218	9,1326	0,1543307	0,00138719	6,2952	0,1056316

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 x + \epsilon_1$ y $\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 x + \rho_1$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \epsilon - n \sum x \epsilon}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,6138751 - 0,6173228}{0,00451826 - 0,00554876} = 3,34565$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 = \frac{\sum x \sum \rho - n \sum x \rho}{(\sum x)^2 - n \sum x^2} = \frac{0,423151 - 0,4225264}{0,0010305} = -0,6065$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_2}{\rho_1} + \frac{3 M_1}{(\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \right)_0 - \frac{M_1}{\rho_1^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_0 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} = 19,816 + 16,3025 \times 3,34565 + 0,6065 \times 17,7965 = 85,152.$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(85,152 - 34,35)298} = 1,57 \text{ D.}$$

DISOLUCION DE p-CRESOL EN Cl_4C - METODO DE EXTRAPOLACION
DE HALVERSTADT Y KUMLER

	Fracción en peso del soluto w_2	ϵ	$w_2 \epsilon$	w_2^2	v	$v w_2$
1	0,0052849	2,2521	0,0119021	0,000027930	0,63311	0,0033459
2	0,0082561	2,2660	0,0187083	0,000068163	0,63420	0,0052360
3	0,0137555	2,2920	0,0315276	0,000189214	0,63605	0,0087492
4	0,0202413	2,3225	0,0470104	0,000409710	0,63828	0,0129197
	0,0475378	9,1326	0,1091484	0,000695017	2,54164	0,0302488

Valores de las pendientes de las rectas: $\epsilon = \epsilon_1 + \alpha w_2$ y $v = v_1 + \beta w_2$ calculados por el método de los mínimos cuadrados:

$$\alpha = \frac{\sum w_2 \sum \epsilon - n \sum w_2 \epsilon}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,0475378 \times 9,1326 - 4 \times 0,1091484}{0,00225984 - 0,00278007} = 4,7093$$

$$\beta = \frac{\sum w_2 \sum v - n \sum w_2 v}{(\sum w_2)^2 - n \sum w_2^2} = \frac{0,12082412 - 0,12099524}{-0,00052023} = 0,32893$$

Polarización molar del soluto a dilución infinita:

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha v_1 M_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} + M_2 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} (v_1 + \beta) = 11,4586 \times 4,7093 + (0,63123 + 0,32893) \times 31,3931 = 84,104$$

Momento dipolar del soluto:

$$\mu = 0,0128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(P_{2\infty} - P_D)T} = 0,128 \times 10^{-18} \times \sqrt{(84,104 - 34,35)298} = 1,56 \text{ D}$$

MOMENTOS DIPOLARES DE LOS CRESOLES, CALCULADOS POR LA ECUACION DE HIGASI

Para determinar el momento dipolar de una molécula, Higasi (26) propuso la ecuación:

$$\mu = \beta \sqrt{\frac{\Delta \epsilon}{C_2}} = \beta \sqrt{\frac{\epsilon - \epsilon_1}{C_2}} \quad (53)$$

donde ϵ y ϵ_1 representan los valores de las constantes dieléctricas de la disolución y del disolvente puro respectivamente, c_2 la fracción molar del soluto, y β una constante característica del disolvente empleado.

Esta expresión (53) se puede transformar en la equivalente:

$$\epsilon = \frac{\mu^2}{\beta^2} C_2 + \epsilon_1$$

que indica la existencia de una relación lineal entre ϵ y c_2 , para que pueda aplicarse la fórmula (53) de Higasi. Se suele cumplir esta condición, empleando disoluciones de pequeña concentración en disolventes no-polares.

Los valores de las pendientes de las rectas que resultan al relacionar ϵ y c_2 , en disoluciones muy diluidas de los tres cresoles en benceno y en tetracloruro de carbono, figuran calculadas en las páginas anteriores por el método de los mínimos cuadrados, habiéndose obtenido los valores:

Disoluciones en benceno a 25° C

o — cresol	$\frac{\mu^2}{\beta^2} = \frac{\epsilon - \epsilon_1}{C_2}$	= 3,091039
m — cresol	» »	3,45512
p — cresol	» »	3,65373

Disoluciones en tetracloruro de carbono a 25° C.

o — cresol	$\frac{\mu^2}{\beta^2} = \frac{\epsilon - \epsilon_1}{C_2}$	= 2,64482
m — cresol	» »	3,24908
p — cresol	» »	3,34565

Para calcular los momentos dipolares, a partir de estos datos y empleando la fórmula (53), es necesario conocer la constante β del disolvente. En este trabajo se adoptó para el benceno, el valor: $\beta = 0,828$, propuesto en un trabajo recientemente publicado por B. Krishna y K. K. Srivastava (27), y para el tetracloruro de carbono resulta satisfactorio el valor $\beta = 0,86$.

Los valores de los momentos dipolares calculados por este método, son dados a continuación:

Disolución en benceno a 25° C.

o — cresol	$\mu = \beta \sqrt{\frac{\epsilon - \epsilon_1}{C_2}} = 0,828 \cdot \sqrt{3,091039} = 1,45 \text{ D.}$
m — cresol	» = 0,828 · $\sqrt{3,45512} = 1,54 \text{ D.}$
p — cresol	» = 0,828 · $\sqrt{3,65373} = 1,58 \text{ D.}$

Disolución en tetracloruro de carbono a 25° C.

o — cresol	$\mu = \beta \sqrt{\frac{\epsilon - \epsilon_1}{C_2}} = 0,86 \sqrt{2,64482} = 1,40 \text{ D.}$
m — cresol	» 0,86 $\sqrt{3,24908} = 1,55 \text{ D.}$
p — cresol	» 0,86 $\sqrt{3,34565} = 1,57 \text{ D.}$

PRINCIPIOS PARA LA INTERPRETACION DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR MEDIANTE LOS MOMENTOS DIPOLARES

En el caso de las estructuras moleculares de los derivados disustituídos del benceno, representados por la fórmula C_6H_4xy , aceptando que los momentos dipolares de los enlaces C — x y C — y tuvieran respectivamente direcciones diametrales sobre el núcleo bencénico, entonces el momento μ de la molécula disustituída, se obtendría componiendo geoméricamente los momentos μ_x y μ_y de los dos grupos monosustituídos C_6H_5x , C_6H_5y . O sea

$$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + 2 \mu_x \mu_y \cos \theta \quad (54)$$

siendo θ el ángulo que forman entre sí los dos momentos funcionales. Al mismo tiempo, esta fórmula permitiría distinguir los isómeros disustituídos en el anillo del benceno, si se atribuye a la estructura de éste, la de un exágono regular con todos los enlaces de grupo en dirección radial.

CUADRO II

Derivados	Angulos	$(\mu_x, \mu_y$ con el mismo signo)	$(\mu_x, \mu_y$ con signos opuestos)
orto	$\theta = 60^\circ$	$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_x \mu_y$	$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 - \mu_x \mu_y$
meta	$\theta = 120^\circ$	$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 - \mu_x \mu_y$	$\mu^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_x \mu_y$
para	$\theta = 180^\circ$	$\mu = \mu_x - \mu_y$	$\mu = \mu_x + \mu_y$

Se ha establecido un convenio de signos, respecto a los sustituyentes, tomando para el momento de cada grupo, el mismo signo que posea la carga polar exterior al núcleo bencénico. De aquí, se deduce, que cuando los valores experimentales del

momento dipolar de la molécula d'sustituída, crecen siguiendo el orden de los derivados *orto*, *meta* y *para*, ello indicará que los dos momentos componentes tendrán signos opuestos.

Por otra parte, se suele representar el vector del momento funcional mediante una flecha, cuyo sentido coincidirá con la tendencia del desplazamiento electrónico hacia un átomo o un grupo dentro de la molécula. Debiéndose a Sidgwick (28) el símbolo \rightarrow en el que la flecha va dirigida desde la carga positiva a la negativa del dipolo eléctrico.

Las fórmulas (54) y del cuadro II se refieren a la composición vectorial de momentos de grupo de los derivados disustituídos en el anillo bencénico, en el supuesto de que estos momentos tengan direcciones radiales. Pero, si las direcciones de los vectores momentos de grupo, no fueran radiales, las fórmulas anteriores no podrían aplicarse directamente, siendo necesario para emplearlas el conocimiento previo de los ángulos que forma el momento de cada sustituyente con su radio respectivo.

En el caso particular, de que un solo grupo funcional posea rotación libre (como sucede con el fenol y los cresoles), habrá de calcularse el promedio cuadrático de la resultante de todas las direcciones posibles del momento de ese grupo funcional.

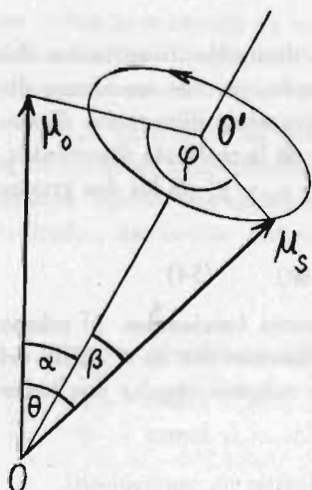


Fig. 9

Para el cálculo de ese promedio cuadrático del momento de grupo que gira alrededor del radio correspondiente del exágono del benceno; de acuerdo con la fig. 9, representemos por μ_s el momento de grupo que no tiene dirección radial, por μ_o el momento de grupo radial, siendo α el ángulo que forman entre sí los dos radios del anillo correspondientes a los grupos funcionales, β , el ángulo que forma el momento μ_s con su radio, θ el ángulo variable que forman los dos momentos de grupo componentes y φ el ángulo rectilíneo del diedro formado por los planos $\mu_o OO'$ y $\mu_s OO'$

Aplicando la conocida fórmula de trigonometría esférica:

$$\cos \theta = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \cos \varphi$$

El promedio cuadrático de los valores de $\cos \theta$ para un giro completo de μ_s alrededor del eje OO' vendrá dado por:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \theta d\theta}{2\pi} = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi}{2\pi}$$

que al anularse $\int_0^{2\pi} \cos \varphi d\varphi$, resulta

$$\overline{\cos \theta} = \cos \alpha \cos \beta$$

Sustituyendo este valor en la fórmula (54) queda para el momento total, la ecuación: $\mu^2 = \mu_0^2 + \mu_s^2 + 2 \mu_0 \mu_s \cos \alpha \cos \beta$ (55)

Aquí, se observará que puede obtenerse el mismo resultado tomando la media aritmética de las dos posiciones extremas en las que puede situarse el vector μ_s en el plano del anillo bencénico, cuyo valor medio vendrá dado por:

$$\begin{aligned} \overline{\mu^2} &= \frac{\mu_0^2 + \mu_s^2 + 2 \mu_0 \mu_s \cos (\alpha - \beta) + \mu_0^2 + \mu_s^2 + 2 \mu_0 \mu_s \cos (\alpha + \beta)}{2} = \\ &= \mu_0^2 + \mu_s^2 + 2 \mu_0 \mu_s \cos \alpha \cos \beta \end{aligned}$$

Para el derivado *orto*, el ángulo α valdrá 60° , transformándose la ecuación (55) en $\mu^2 = \mu_0^2 + \mu_s^2 + \mu_0 \mu_s \cos \beta$ (56)

En el derivado *meta* la fórmula (55) se reducirá para $\alpha = 120^\circ$ a

$$\mu^2 = \mu_0^2 + \mu_s^2 - \mu_0 \mu_s \cos \beta$$

y en el compuesto *para* al valor $\alpha = 180^\circ$ la fórmula (55) se reduce a

$$\mu^2 = \mu_0^2 + \mu_s^2 - 2 \mu_0 \mu_s \cos \beta$$

Resultando todas estas fórmulas cuando los momentos de los dos sustituyentes tienen el mismo signo. Si los dos momentos sustituyentes tuvieran signos opuestos, los términos lineales cambiarían de signo.

El procedimiento para la interpretación de la estructura química de las moléculas, partiendo de los valores de sus momentos dipolares, está fundado en la hipótesis admitida en la actualidad, de que se puede descomponer el momento resultante en momentos de grupo o de enlace, cuyos valores tengan comprobación experimental. Así, el momento dipolar resultante de una molécula vendría dado por la suma vectorial de los momentos de sus enlaces elementales, y por otra parte, del conocimiento de los momentos de los enlaces elementales y del momento resultante de la molécula, será posible la localización de los momentos de enlace, y por consiguiente, hallar los momentos de los grupos polares de la molécula.

Sin embargo, estos principios interpretativos generales quedan afectados por otros efectos secundarios que explicamos a continuación.

EFEECTO INDUCTIVO

En las moléculas orgánicas, este efecto es debido a la presencia de una carga σ en el carbono del enlace C — x, cuya magnitud se determina por la componente iónica del momento de enlace. La carga citada, polarizará los enlaces C — C del radical partiendo del enlace C — x, los cuales a su vez, inducirán en las proximidades pequeños momentos siguiendo los enlaces contiguos. El fenómeno fue estudiado por Lewis y Lucas (29), quedando caracterizado por el desplazamiento de la densidad de carga eléctrica a través de la cadena de los carbonos, lo que se traduce en una polarización permanente de los enlaces, con la aparición de pequeñas

cargas inducidas sobre los átomos que los forman, las cuales se extinguirán rápidamente en las posiciones alejadas del enlace perturbador.

Smith, Ree, Magee y Eyring (30) han propuesto ecuaciones para el cálculo de este efecto, siguiendo un tratamiento clásico, en el que parten de la carga del carbono en que enlaza el sustituido, de la variación de la carga efectiva del átomo de carbono consecutiva a la sustitución, de la polarizabilidad de los enlaces, de la distancia interatómica del enlace perturbatriz, y junto con un coeficiente geométrico dependiente de la orientación del enlace polar con respecto al enlace sometido al efecto inductivo.

El empleo de estas ecuaciones resulta muy complicado, debido a las diversas hipótesis que son necesarias para la localización de las cargas, no conduciendo a resultados satisfactorios para moléculas complejas.

Por otra parte, Frank (31) ha propuesto fórmulas que permiten el cálculo de los momentos inducidos, creados por el efecto del campo electrostático debido a un enlace polar. Estas fórmulas han sido modificadas por Narasimhan (32) en lo relativo al volumen efectivo del grupo polarizado. Finalmente, Lumbroso (33) ha calculado varios momentos inducidos pertenecientes a grupos aromáticos y alifáticos, admitiendo hipótesis juiciosas al aplicar las fórmulas de Frank y de Narasimhan.

EFECTO MESOMERO

Para las moléculas aromáticas, definiremos el momento mesómero, como el momento debido a la resonancia producida por la interacción o conjugación electrónica del sustituyente o sustituyentes sobre el anillo bencénico.

La teoría de la resonancia se funda en la circunstancia observable en química, que el estado real de una molécula mesómera corresponde a una estructura híbrida de otras estructuras electrónicas básicas en "resonancia", que también representan a la misma molécula. Estas estructuras básicas se expresan por fórmulas clásicas de la química que deben cumplir determinadas condiciones:

1.ª—Las posiciones relativas de los núcleos atómicos deberán ser las mismas, o muy poco diferentes, para todas las estructuras básicas.

2.ª—El número de electrones sin aparear habrá de ser el mismo en todas las estructuras resonantes.

3.ª—Las energías potenciales de las diversas estructuras electrónicas, habrán de presentar valores muy próximos entre sí.

Cuando se satisfacen las dos primeras condiciones, sin serlo la tercera, podrá haber resonancia; pero su efecto será despreciable, pudiendo representarse el estado real de la molécula por la estructura más estable.

Como consecuencia de la resonancia, la energía de la molécula disminuirá, alcanzando un valor inferior al de cualquiera de las estructuras híbridas básicas (estructuras mesómeras), adquiriendo entonces la estabilidad máxima. De aquí, que

podrá deducirse la energía de resonancia hallando la diferencia entre las energías de la molécula en su estado real y la calculada a partir de la mesómera más estable.

En algunos casos, será posible calcular la energía de resonancia con la función de ondas, siempre que se pueda recurrir a métodos simples que den una solución aproximada. Un método conveniente de aproximación para resolver la ecuación de ondas, está basado en el supuesto de que la función ψ pueda escribirse como una combinación lineal de funciones conocidas:

$$\psi = K_1 \Phi_1 + K_2 \Phi_2 + \dots + K_n \Phi_n$$

donde $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$ son las funciones conocidas y K_1, K_2, \dots, K_n los coeficientes. Los valores de estos coeficientes habrán de determinarse de tal manera, que contribuyan a definir la función ψ con la mayor aproximación posible para la solución de la ecuación de Schrödinger con el grupo de funciones Φ_n

La solidez de la aproximación teórica, dependerá del acierto con que sean elegidas las funciones Φ representativas originales, y también de su número. Cuando se emplea este método de aproximación y se puede encontrar que las funciones $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$ puedan relacionarse de alguna manera con las estructuras mesómeras de la molécula, entonces el cálculo cuantista aproximado de la resonancia podrá realizarse. Sin embargo, generalmente para llevar a cabo esta clase de cálculos se utilizan datos termoquímicos experimentales, como son los calores de combustión, de hidrogenación y las energías de enlace.

Otro efecto atribuido a la resonancia, es el acortamiento de los enlaces, resultando un efecto resonante máximo cuando las uniones entre átomos que llevan enlaces dobles o con carácter parcialmente doble están situadas todas en el mismo plano. Así, la presencia de un grupo con efecto mesómero positivo sustituido en el núcleo bencénico determina un aumento de la densidad electrónica en las posiciones orto y para, debido a la resonancia, como sucede con los fenoles, donde el efecto mesómero positivo del oxígeno conjugado al fenilo facilita la separación del protón, representable por la forma siguiente (fig. 10).

Como consecuencia, la estabilidad del anión fenolato con relación a la molécula neutra de fenol será mayor que la de un ión alcoholato con respecto al alcohol correspondiente.

De aquí que los fenoles sean francamente ácidos.

Un caso particular del efecto mesómero es la "hiperconjugación", para cuya explicación hemos de tener en cuenta que hasta aquí, el efecto mesómero lo hemos considerado como una deslocalización de los electro-

nes π , debido principalmente a que los orbitales atómicos que intervienen en los enlaces no están orientados en las direcciones de éstos, como sucede cuando se trata de los enlaces σ , que son aceptados como invariables formando el esqueleto de la molécula. Pero sin embargo, la realidad confirma para determinadas moléculas que los electrones σ también pueden participar en esa deslocalización, produciéndose entonces el fenómeno de la hiperconjugación.

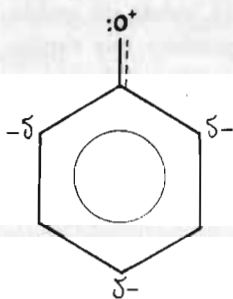
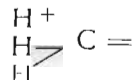


Fig 10

Por ejemplo, tendremos que el grupo metilo CH_3 , tanto en el propileno como en el tolueno, da lugar a una polaridad débil (0,35 D), lo que explica el comportamiento del grupo CH_3 como donante de electrones, es decir, que además de la estructura clásica del grupo, estarán las formas mesómeras del tipo.



De acuerdo con la hiperconjugación, en la estructura del tolueno, intervendrán además de la forma clásica de la molécula, las formas mesómeras siguientes:

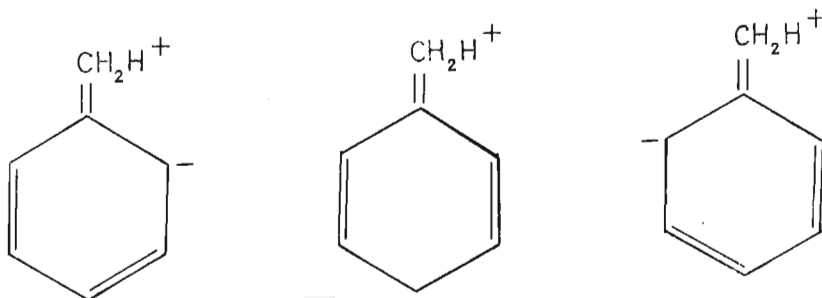


Fig. 11

Donde la participación de estas formas mesómeras permite interpretar el débil momento dipolar (0,35 D) de esta molécula, constituyendo el grupo CH_3 el extremo positivo del dipolo, representado por un vector radial con sentido hacia el núcleo bencénico.

Una de las condiciones esenciales de la mesomería radica en que la estructura electrónica conjugada sea coplanar, y aunque la completa destrucción de la planaridad de la molécula lleva consigo la inhibición de la resonancia, existe sin embargo, cierta flexibilidad en los sistemas mesómeros cuando se produce una torsión progresiva en el enlace de un sustituyente con el carbono de un vértice del exágono bencénico, desviándose por ello del plano del mismo, sin que signifique una variación continua de la energía de conjugación del sustituyente con el núcleo bencénico. Esta energía, tendría un valor máximo para una torsión nula, o sea, en estado coplanar, y un valor mínimo para una torsión de 90° . Lo cual ha sido comprobado mediante la espectrografía en el ultravioleta por Klebens y Platt (34).

No obstante, se admite que una separación moderada del enlace con el sustituyente con respecto al plano del benceno, del orden de 15° a 20° , sólo afectará ligeramente a la conjugación mesómera, aunque su energía disminuirá rápidamente al rebasar estos valores del ángulo de torsión. También habrá de tenerse presente, que para aquellas moléculas que posean dipolos móviles efectuando rotaciones restringidas alrededor de ejes radiales del anillo bencénico, bajo la acción de un campo electrostático molecular, o también por acción térmica, todas las configuraciones electrónicas debidas a esa rotación, no tendrán el mismo coeficiente de probabilidad cuando el ángulo de torsión alcance los 20° .

En vista de las grandes dificultades que presenta el cálculo de los momentos mesómeros por el método aproximado de la función de ondas, para los hidrocarburos con sustituyentes polares, Sutton (35) fue el primero en proponer un método para determinar el valor del momento mesómero experimental μ_M , hallando la diferencia vectorial entre los momentos de los derivados aromático y alifático, afectados de sus signos correspondientes: $\mu_M = \mu(\text{arom}) - \mu(\text{alif})$.

Groves y Sugden (36) adoptan otro método, que consiste en calcular el momento de enlace C — x partiendo de una molécula alifática que contenga este enlace polar, después de hacer las correcciones debidas a los momentos inducidos por él sobre el grupo alcohilo adyacente. Estudiando a continuación ese momento principal en el derivado aromático análogo, indagando también el momento que será necesario agregar el momento principal y a los momentos inducidos en el anillo del benceno, para obtener el momento experimental de la molécula. Aunque este método, sea teóricamente más satisfactorio que el de Sutton, en cambio, resulta en la práctica más incierto, debido a las grandes dificultades que presenta el cálculo de los valores de los momentos inducidos por el dipolo del grupo vecino.

Audsley y Gross (37) proponen además, en el cálculo del momento mesómero, la corrección del efecto de disolvente cuando los momentos dipolares sean determinados experimentalmente en disoluciones líquidas.

En conexión con el efecto mesómero, Lumbroso (38) define el momento π como la suma de los momentos mesómero e inducido, producidos por los efectos mesómero e inductivo del sustituyente sobre el radical conjugado adyacente:

$$\mu_\pi = \mu_M + \mu_I$$

haciendo notar, que este momento π es el que calcula Sutton como momento mesómero.

Para el cálculo del momento π de una molécula aromática, sería necesario, de acuerdo con la definición dada, el conocimiento previo de los momentos mesómero e inducido, para lo cual considera como términos de comparación dos moléculas hipotéticas: una de ellas careciendo de los efectos mesómero e inductivo, y la otra con sólo el efecto inductivo. Lumbroso de acuerdo con Sutton (39) toman los derivados apropiados del radical butilo terciario, como moléculas modelo que carecen de ambos efectos mesómero e inductivo, y los derivados apropiados mesitílicos como moléculas hipotéticas en las que sólo subsiste el efecto inductivo.

De aquí resulta, según la hipótesis de Lumbroso, que la diferencia vectorial entre los grupos fenilo-x y mesitilo-x dará el valor de los momentos mesómeros. Mientras, que la diferencia vectorial entre los grupos mesitilo-x y t. butilo-x dará el valor de los momentos inducidos. Finalmente, la diferencia vectorial entre los grupos fenilo-x y t. butilo-x dará directamente el valor de los momentos π .

EFEECTO ORTO

Cuando dos sustituyentes del anillo bencénico están situados en posición *orto*, estos compuestos aromáticos orto-sustituídos presentan propiedades especiales que no poseen los correspondientes isómeros *meta* y *para*.

Una influencia muy señalada de este efecto por lo que se refiere a la reactividad, se produce si se sitúan grupos alquílicos voluminosos en posición orto con respecto al grupo fenilo, (p. e. el 2.6-di-isoamilfenol) da lugar a que la solubilidad en los álcalis de estos compuestos sea muy pequeña, mientras que la solubilidad del fenol es normal en ellos. Como también, la conocida reacción coloreada de estos fenoles con el cloruro férrico, puede llegar a desaparecer (40).

Otra propiedad interesante de este efecto, es que tanto la acidez como la basicidad sean más influenciadas por los sustituyentes en la posición orto que en las posiciones meta y para. Y aunque la explicación geométrica, de que la proximidad del sustituyente facilita la ionización del carboxilo, no debe considerarse como la única causa de este efecto anómalo, pues actuará también el efecto del campo electrostático entre los átomos colocados espacialmente próximos, aunque carezcan de unión directa, que puede llegar a producir en determinados casos la inhibición estérica de la resonancia.

VALORES MEDIOS DE LOS MOMENTOS DIPOLARES DE LOS CRESOLES

En el siguiente cuadro III, se resumen los valores de los momentos dipolares de los tres isómeros del cresol, que hemos determinado siguiendo cuatro métodos de cálculo diferentes, y a su vez, empleando los disolventes distintos: el benceno y el tetracloruro de carbono.

Quedan de manifiesto en dicho cuadro, las ligeras diferencias entre los resultados hallados al aplicar los citados métodos teóricos de cálculo, utilizando en ellos los mismos valores experimentales que fueron obtenidos y medidos con nuestros aparatos. Lo cual significa la gran concordancia entre los distintos criterios teóricos de los métodos propuestos por los autores. Por este motivo, creemos conveniente adoptar como valor medio de los momentos dipolares, la media aritmética de los valores experimentales, que fueron hallados con los cuatro métodos diferentes empleados para la realización de este trabajo, no cabiendo mencionar por estos cambios de método lo referente a los errores accidentales.

CUADRO III

orto-cresol

Método seguido	Disolvente, benceno Momentos dipolares	Disolvente, tetracloruro de carbono Momentos dipolares
Extrapolación gráfica	$\mu = 1,42$ D	$\mu = 1,41$ D
Hedestrand	" = 1,40 "	" = 1,38 "
Halverstadt y Kumler	" = 1,41 "	" = 1,37 "
Higasi	" = 1,45 "	" = 1,40 "
Valores medios	$\mu = 1,42$ D	$\mu = 1,39$ D

meta-cresol

Método seguido	Disolvente, benceno Momentos dipolares	Disolvente, tetracloruro de carbono Momentos dipolares
Extrapolación gráfica	$\mu = 1,55$ D	$\mu = 1,55$ D
Hedestrand	" = 1,52 "	" = 1,55 "
Halverstadt y Kumler	" = 1,53 "	" = 1,54 "
Higasi	" = 1,54 "	" = 1,55 "
Valores medios	$\mu = 1,53_5$ D	$\mu = 1,54_7$ D

para-cresol

Método seguido	Disolvente, benceno Momentos dipolares	Disolvente, tetracloruro de carbono Momentos dipolares
Extrapolación gráfica	$\mu = 1,57$ D	$\mu = 1,57$ D
Hedestrand	" = 1,56 "	" = 1,57 "
Halverstadt y Kumler	" = 1,56 "	" = 1,56 "
Higasi	" = 1,58 "	" = 1,57 "
Valores medios	$\mu = 1,56_7$ D	$\mu = 1,56_7$ D

VALORES MEDIOS DE LOS ANGULOS β QUE FORMA EL MOMENTO DIPO-
LAR DEL GRUPO FENILO CON EL RADIO RESPECTIVO DEL ANILLO
BENCENICO

Los ángulos β que forma el momento dipolar del grupo fenilo en su rotación libre con el radio del anillo bencénico en las posiciones orto, meta y para, cuando los vectores de los momentos de los dos sustituyentes son de signos opuestos, vendrán dados por las ecuaciones siguientes que se calculan con la fórmula (56).

$$\text{Posición orto} \quad \cos \beta = \frac{(\mu_o^2 + \mu_s^2) - \mu^2}{\mu_o \mu_s}$$

$$\text{Posición meta} \quad \cos \beta = \frac{\mu^2 - (\mu_o^2 + \mu_s^2)}{\mu_o \mu_s}$$

$$\text{Posición para} \quad \cos \beta = \frac{\mu^2 - (\mu_o^2 + \mu_s^2)}{2 \mu_o \mu_s}$$

CUADRO IV

Disolventes	orto-cresol Angulos	meta-cresol Angulos	para-cresol Angulos
Benceno	$\beta = 38^\circ$	$\beta = 98^\circ$	$\beta = 89^\circ$
Tetracloruro de carbono	$\beta = 20^\circ$	$\beta = 94^\circ$	$\beta = 89^\circ$

Para el cálculo de estos ángulos, se han tomado los siguientes valores para los momentos dipolares de los dos sustituyentes:

$$\mu' (\text{fenol}) = 1,52 \text{ D(41)} \quad \text{y} \quad \mu' (\text{tolueno}) = 0,35 \text{ D(42)}$$

CALCULO DEL MOMENTO MESOMERO DEL GRUPO FENILO

Las diferencias sistemáticas, que existen entre los momentos dipolares de los compuestos aromáticos sustituidos y los correspondientes compuestos alifáticos, fueron dadas a conocer por vez primera por SUTTON (43) en 1931, interpretando el autor estos valores, como debidos a una interacción del sustituyente sobre el resto del grupo aromático, denominándola "momento mesómero". Posteriormente, LUMBROSO (44) consideró conveniente llamar "momento π " a este momento hallado por SUTTON.

Comenzaremos aquí, comparando los momentos dipolares del fenol y del butanol terciario, utilizando valores recalculados recogidos en la literatura.

FENOL

μ (fenol) = 1,52 D, $\mu(\text{OH}) = 1,40$ D (45), ángulos que forman los momentos del fenol y del grupo (OH) con el eje 1,4 del anillo bencénico: 92° y 104° respectivamente (46).

BUTANOL TERCIARIO

μ (butanol.t) = 1,66 D (47), $\mu(\text{OH}) = 1,40$ D, ángulos que forman los momentos del butanol terciario y del grupo (OH) con el eje del enlace (CO) de la molécula del butanol terciario: 61° y 106° respectivamente (48).

Teniendo en cuenta, que tanto el momento del fenol como el del butanol terciario, considerados como momentos de grupo, tienen ambos signo negativo; de acuerdo con la definición de SUTTON, la diferencia numérica Δ de los módulos de los dos momentos aromático y alifático, valdrá: $\Delta = 0,14$ D.

El vector diferencia lo define SUTTON como momento mesómero, y LUMBROSO como momento π , pero dada la circunstancia de que para este tipo de moléculas el momento inducido es nulo o muy próximo a cero (49), el valor del momento π coincidirá con el valor del momento mesómero.

El vector diferencia entre los momentos aromático y alifático, dará el valor del momento mesómero μ_M , calculado con la fórmula:

$$\mu_M^2 = 1,52^2 + 1,66^2 - 2(1,52 \times 1,66) \cos 31^\circ = 0,74\text{D}$$

de donde

$$\mu_M = 0,86 \text{ D.}$$

En la figura 12 se representan las distribuciones vectoriales de los momentos de grupo en las moléculas del fenol y del butanol terciario, con cuyos datos se podrán calcular los momentos de los grupos (fenilo-O) y (t. butilo-O).

$$\mu^2(\text{fenilo-O}) = 1,52^2 + 1,4^2 - 2(1,52 \times 1,4) \cos 12^\circ = 0,108$$

$$\mu(\text{fenilo-O}) = 0,33 \text{ D.}$$

$$\mu^2(\text{t. butilo-O}) = 1,66^2 + 1,4^2 - 2(1,66 \times 1,4) \cos 45^\circ = 1,43$$

$$\mu(\text{t. butilo-O}) = 1,19_6 \text{ D}$$

Al comparar los momentos calculados de los grupos (fenilo-O) y (t. butilo-O), habrá de admitirse que el estado de hibridación del átomo de carbono sustituido será diferente en cada uno de los grupos: Sp^2 en el grupo (fenilo-O) y Sp^3 en el grupo (t. butilo-O), lo que da lugar a valores diferentes de su electronegatividad.

Por otra parte, como los vectores representativos de ambos grupos van dirigidos hacia una carga exterior negativa, de acuerdo con el convenio de signos, los dos serán negativos. Resultando también, que por llevar muy aproximadamente la misma dirección, su diferencia numérica se confundiría con el valor del vector diferencia, que resulta ser:

$$1,96_6 - 0,33 = 0,86_6 \text{ D}$$

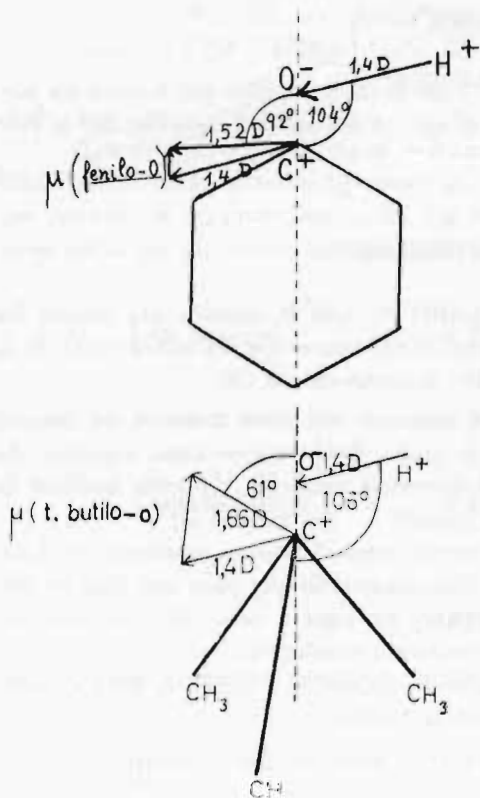


Fig. 12

CALCULO DE LOS MOMENTOS MESOMEROS APARENTES DE LOS CRESOLES

La influencia que ejerce el grupo metilo CH_3 en los cresoles con respecto al fenol es muy pequeña, como puede observarse comparando los momentos dipolares de los derivados *meta* y *para* con el momento del fenol; considerando como un caso especial el derivado *orto* que sufrirá el efecto del mismo nombre. Estos pequeños efectos mesómeros, podrán calcularse hallando los momentos mesómeros aparentes de los cresoles, en los que el grupo *fenilo* es afectado por el grupo *metilo* en los tres isómeros del cresol.

De acuerdo con la definición de SUTTON, la diferencia vectorial entre los momentos aromático y alifático dará el momento mesómero. Para calcularlos, tomaremos aquí los valores de los momentos dipolares y de los ángulos β del grupo fenilo en los tres cresoles disueltos en benceno, considerando este disolvente como patrón.

orto-cresol

$$\mu_M^2 = 1,42^2 + 1,66^2 - 2(1,42 \times 1,66) (-\cos 23^\circ) = -0,432$$

$$\mu_M = -0,65_7 \text{ D}$$

concordante con el valor hallado antes para el momento mesómero.

Estos resultados ponen en evidencia, que para explicar los valores de los momentos de los derivados sustituidos de la serie aromática, será necesario tener en cuenta, el efecto de la conjugación del heteroátomo del sustituyente con el sistema insaturado de electrones π . Que en el caso de sustituyentes con polaridad exterior negativa, el efecto será repulsivo, creando la conjugación un momento secundario de sentido inverso al del momento principal, debido éste exclusivamente al estado de hibridación de los electrones σ , que necesariamente produce la disminución del momento calculado de grupo, cuando se pasa de un grupo alifático a uno aromático, como acabamos de ver con los grupos (t. butilo-O) y (fenilo-O).

meta-cresol

$$\mu^2_M = 1,53_5^2 + 1,66^2 - 2(1,53_5 \times 1,66) \cos 37^\circ = 1,0418$$

$$\mu_M = 1,02 \text{ D}$$

para-cresol

$$\mu^2_M = 1,56^2_7 + 1,66^2 - 2(1,56_7 \times 1,66) \cos 28^\circ = 0,6177$$

$$\mu_M = 0,78 \text{ D}$$

MESOMERISMO Y ACIDEZ DE LOS CRESOLES

El hecho de que el fenol presente una acidez muy superior a la de un alcohol alifático, sólo podrá explicarse por la mesomería. Así, mientras que los alcoholes pueden representarse con fórmulas estructurales sencillas, en cambio los fenoles como sustancias mesómeras deben su estabilidad a los estados quinoideos siguientes:

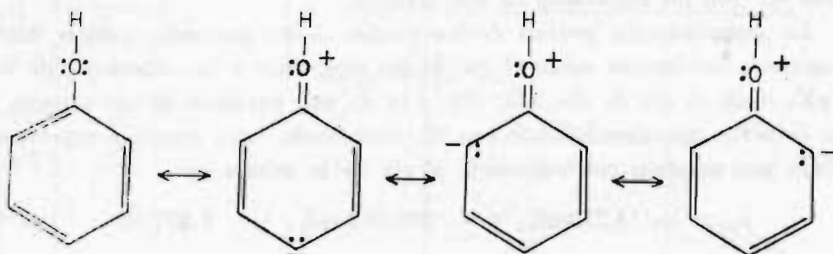


Fig. 13

El carácter básico del oxígeno es reducido por la resonancia a tal extremo que el compuesto adquiere las propiedades de un ácido débil, comportándose el fenol como donante de un protón, restaurando las dos parejas solitarias de electrones sobre el oxígeno. Observándose en los esquemas mesómeros, que el grupo OH del fenol actuará por resonancia preferentemente en las posiciones orto y para.

La mesomería favorece entonces, más a la forma iónica que a la molécula neutra, al realizarse la transferencia de una carga negativa desde el átomo del oxígeno sobre un átomo de carbono menos electronegativo, con una disminución de la energía de la estructura, y por consiguiente, con el aumento de su estabilidad.

La introducción de un grupo metilo CH_3 , donador de electrones, en la molécula del fenol, hará que disminuya la acidez de éste. Explicándose esta disminución, por

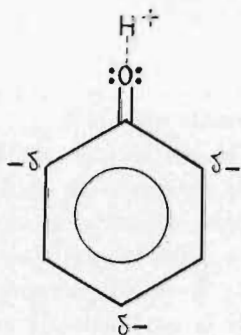


Fig. 14

el debilitamiento del electrón libre del grupo fenilo, al ser compensada la carga electrónica por las donadas por el grupo CH₃, que por hiperconjugación constituye el polo positivo del dipolo de grupo (50).

En el cuadro siguiente, figuran las constantes de ionización:

$pK_a = -\log K_a = \frac{\Delta G}{2,3 RT}$ y los momentos mesómeros del fenol y de los cresoles.

CUADRO V

Fenol	$pK_a = 9,95$	$\mu_M = 0,86$	D
orto-cresol	" = 10,28	" = -0,67	D
meta-cresol	" = 10,08	" = 1,02	D
para-cresol	" = 10,19	" = 0,78	D

Los valores pK_a fueron tomados de la literatura (51) y los momentos mesómeros μ_M son los calculados en este trabajo.

La representación gráfica de los puntos dados por estos valores, tomando los momentos mesómeros sobre el eje de las ordenadas y las constantes de ionización pK_a sobre el eje de abscisas, (fig. 15) da una parábola de eje vertical, cuyo vértice coincide aproximadamente con el punto *meta*, cuya ecuación representativa calculada por nosotros con referencia al eje de la misma es:

$$\mu_M = -14,218(pK_a)^2 - 286,037(pK_a) - 1,437,58$$

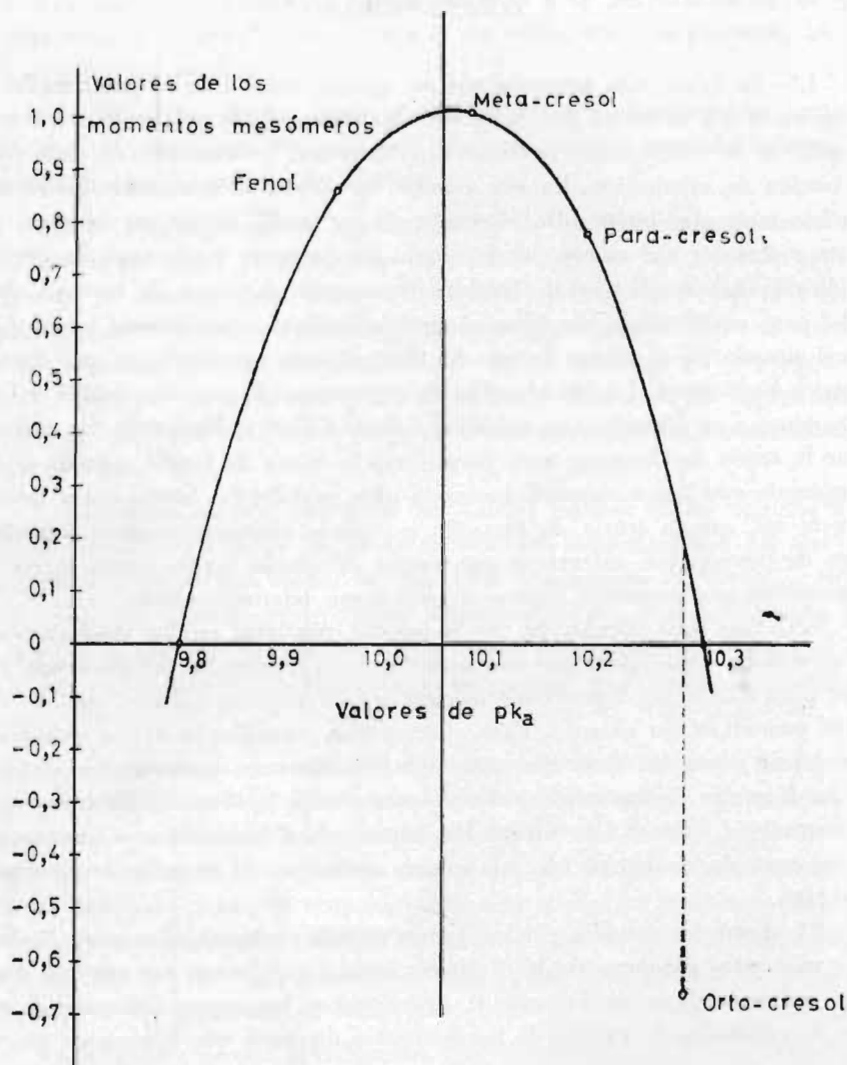


Fig. 15

Pudiendo observarse en la figura 15 que el punto orto se separa de la parábola, lo cual era de esperar debido al efecto del mismo nombre, que no se ha tenido en cuenta en el cálculo de dicho momento mesómero. El efecto orto, produce la inhibición estérica de la resonancia, que da lugar a un momento mesómero nulo o muy próximo a cero, (0,2 D) lo que coincidiría con el punto de corte de la rama derecha de la parábola (donde se encuentran los puntos representativos de los cresoles), con el eje de abscisas. Lo cual, estaría de acuerdo con la parábola calculada, y entonces, de cumplirse esta hipótesis, el valor $-0,65, D$ sería el momento mesómero aparente debido al efecto orto.

CONCLUSIONES

1.^a—Se inicia esta memoria con un estudio teórico de la polarización dieléctrica, en el que se tratan detalladamente los efectos de la polarización molecular, partiendo de la clasificación en dos tipos generales: polarización de distorsión y polarización de orientación. En este estudio, se emplea la estadística clásica sobre el modelo molecular estático de MOSSOTTI en un medio dieléctrico isótropo, para encontrar el valor del campo local interno de LORENTZ y de aquí, la conocida fórmula de CLAUSIUS-MOSSOTTI. También, se expone el campo de reacción de un dipolo, para cuyo cálculo se utiliza el modelo de BELL, que consiste en un dipolo puntual situado en el centro de una cavidad esférica practicada en una sustancia dieléctrica homogénea. La introducción de este campo de reacción debido a ONSAGER, conduce a su fórmula, que modifica a la de CLAUSIUS-MOSSOTTI. Sin embargo, aunque la teoría de ONSAGER trata de mejorar la teoría de DEBYE, aquélla adolece de una teoría estadística rigurosa, necesaria para explicar las interacciones intensas. Tanto es así, que la teoría de ONSAGER no puede emplearse cuando intervienen efectos de conjugación orientados con radios de acción cortos, como sucede con las sustancias que presentan enlaces de hidrógeno intermoleculares.

2.^a—Para los cálculos de los momentos dipolares en las disoluciones, se hace un estudio de las polarizaciones molares, de la disolución, del disolvente y del soluto, para hallar las expresiones teóricas a una dilución infinita que sea comparable con el estado gaseoso. Para ello, se han considerado varios métodos de extrapolación tomados de la literatura, que consideramos convenientes, deduciéndose las fórmulas de los métodos de la extrapolación gráfica, de HEDESTRAND, de HALVERSTADT y KUMLER, de COHEN-HENRIQUEZ, de GUGGENHEIM y finalmente la reciente ecuación de HIGASI con los valores dados por la fórmula de KRISHNA, y SRIVASTAVA.

3.^a—Entre los métodos citados, hemos elegido cuatro de ellos para el cálculo de los momentos dipolares de los cresoles, puesto que fueron los que nos condujeron a valores más próximos entre sí, desechándose los restantes después de ensayarlos. Los métodos de cálculo de los momentos dipolares que figuran en esta memoria son los siguientes: extrapolación gráfica, HEDESTRAND, HALVERSTADT y KUMLER e HIGASI.

4.^a—Los momentos de los cresoles fueron determinados en disoluciones a la temperatura de 25° C, empleando el benceno y el tetracloruro de carbono como disolventes no polares, con objeto de comparar el efecto del disolvente. El cual se manifiesta con un valor máximo de 0,03 D a favor del benceno en el orto-cresol, 0,01 D a favor del tetracloruro de carbono en el meta-cresol, y un valor nulo en el para-cresol, resultados obtenidos con los valores medios de los cuatro métodos utilizados.

5.^a—Para la determinación de las constantes dieléctricas de los líquidos orgánicos, se empleó el capacímetro electrónico de resonancia descrito en esta memoria, construido por nosotros en el laboratorio de Física de esta Facultad de Ciencias, el cual permite la medida de capacidades con una precisión de 0,05 pF.

Los índices de refracción fueron medidos a la temperatura de 25° C con un refractómetro "Galileo" para la raya D del sodio, con una precisión del orden de la cuarta cifra decimal.

Las densidades de los líquidos orgánicos fueron determinadas también a 25° C, con un picnómetro diseñado por nosotros, pesando con una balanza semimicro que aprecia la quinta cifra decimal.

6.^a—Se determinaron los valores medios de los momentos dipolares de los tres isómeros del cresol, resultantes de los valores hallados con los cuatro métodos de cálculo ya citados. Tanto con el disolvente benceno como con el disolvente tetracloruro de carbono, se observa el crecimiento progresivo desde el compuesto orto al compuesto para, lo que confirma los signos opuestos de los grupos fenilo y metilo. Estos valores medios, calculados con los resultados de los cuatro métodos, será una aportación inédita a las tablas de momentos dipolares, tan necesitadas de valores precisos.

7.^a—También se han calculado los valores medios de los ángulos β , que forma el momento del grupo fenilo en su rotación libre alrededor del eje 1,4 en cada molécula; para cuyo cálculo se dedujeron previamente las fórmulas del promedio cuadrático para un giro completo alrededor del eje, y el valor medio de las dos posiciones extremas en que se puede situar dicho momento de grupo en el plano del anillo bencénico. Habiéndose encontrado por ambos procedimientos la misma fórmula.

8.^a—En el estudio y cálculo del momento mesómero del grupo fenilo, hemos aceptado las hipótesis de SUTTON y de LUMBROSO, comenzando por el trazado de los esquemas vectoriales de las moléculas del fenol y del butanol terciario. La diferencia vectorial entre los momentos del fenol y del butanol terciario, que da el momento mesómero según SUTTON o el momento π según LUMBROSO; de acuerdo con los esquemas que hemos trazado, hallamos el valor de 0,86 D. Habiéndose obtenido también el valor concordante de 0,86₆ D por la diferencia numérica entre los valores de los momentos de los grupos (fenilo-O) y (t. butilo -O).

9.^a—Para comprobar la influencia que ejerce sobre el grupo fenilo en los cresoles el sustituyente metilo, se calcularon los momentos mesómeros aparentes de los tres isómeros disueltos en benceno, considerado como disolvente patrón.

10.^a—Finalmente, se hace un estudio sobre el mesomerismo y la acidez de los cresoles junto con el fenol, para lo cual se relacionan los momentos mesómeros con las constantes de ionización de ellos, llegando al resultado de que los puntos representativos de los valores μ_M y pK_a se encuentran sobre una parábola de eje paralelo al de los momentos mesómeros, cuyo vértice coincide aproximadamente con el punto dado por las coordenadas del meta-cresol. La desviación de la parábola del punto que representa la posición del orto-cresol, se explica como debida al efecto orto, que debería de producir un momento mesómero nulo o próximo a cero, lo que confirma la ecuación de la parábola en el punto de corte de la rama donde están situados los cresoles con el eje pK_a .

BIBLIOGRAFIA

- 1) H. A. LORENTZ.—“Theory of Electrons”, p. 138-306, Leipzig (1909).
- 2) O. F. MOSSOTTI.—Mem. Soc. Ital. Sc., 14, 49. Modena (1850).
R. CLAUSIUS.—“Die Mechanische Wärmelehre”, Vieweg-Verlag. Brunswick Germany. Vol. II, p. 94 (1879).
- 3) L. LORENZ.—*Ann. Phys.* 11, 70 (1880).
- 4) H. A. LORENTZ.—*Ann. Phys.* 9, 641 (1880).
C. P. SMYTH.—“Dielectric Constants and Molecular Structure”, cap. I. *Chemical Catalog*. New York (1931).
- 5) P. LANGEVIN.—*J. Phys.* 4, 678 (1905). *Ann. Chem. et Phys.* 8, 5, 70 (1905).
J. W. SMITH.—“Electric Dipole Moments”, p. 13. Butterworths. *Scientific Publications*. London (1955).
- 6) P. DEBYE, *Phys. Zeit*, 13, 97 (1912). “Handbuch der Radiologie”. VI (Marx) Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig (1925).
“Polar Molecules”, p. 597-653. *Chemical Catalog*. New York, (1929).
- 7) G. HEDESTRAND.—*Z. Physik. Chem.* B. 2, 428 (1929).
- 8) I. F. HALVERSTAD, W. D., KUMLER.—*J. Am. Chem. Soc.* 64, 2988 (1942).
C. P. SMYTH.—“Dielectric Behavior and Structure” p. 224, Mc. Graw-Hill Book Company, New York (1955).
- 9) P. COHEN HENRIQUEZ.—Thesis Delft p. 93 (1935).
C. J. F. BOTTCHER.—“Theory of Electric Polarisation” p. 302. Elsevier P. Amsterdam (1952).
- 10) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Farad. Soc.* 45, 714 (1949). *Trans. Farad. Soc.* 47, 573 (1951).
- 11) H. A. LORENTZ.—“Theory of Electrons” p. 306. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig (1909).
H. FROHLICH.—“Theory of Dielectrics” p. 22. Oxford University Press (1950).
- 12) E. DURAND.—“Electrostatique et Magnetostatique” p. 131. Masson, Paris (1953).
- 13) L. ONSAGER.—*J. Am. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
J. BARRIOL.—“Les moments Dipolaires”, p. 39, Gauthier-Villards, Paris (1957).
- 14) C. J. F. BOTTCHER.—“Theory of Electric Polarisation”, p. 192, Elsevier, Amsterdam (1952).
- 15) K. HIGASHI.—*Bull. Inst. Phys. Chem. Res.* Tokyo, 22, 805 (1943).
J. R. PARTINGTON.—“An Advanced Treatise on Physical Chemistry”. Vol. 5, p. 402, Longmans, London (1954).
- 16) B. KRISHNA, K. K. SRIVASTAVA.—*J. Chem. Phys.* 27, 835 (1957).
- 17) B. KRISHNA, K. K. SRIVASTAVA.—*J. Chem. Phys.* 32, 663 (1960).

- 18) BEILSTEINS, B, 6, 350 (1923).—Erst Ergänz. Syst, 525, 169 (1931).
- 19) Loc. cit. B, 6, 373 (1923) Erst Ergänz. Syst 525, 526 (1931).
- 20) Loc. cit. B, 6, 389 (1923) Erst Ergänz. Syst 527, 197 (1931)
- 21) Loc. cit. B, 6, 181 (1922) Erst Ergänz Syst 463, 95 (1930).
- 22) Loc. cit. B, 6, 64 (1918) Erst Ergänz. Syst. 5, 13 (1928).
- 23) A. T. PIENKOWSKI.—“International Critical Tables”. Vol. I, p. 78, McGraw-Hill, New York (1926).
- 24) P. C. HENRIQUEZ, A. W. RENAND.—*Physica*, 2, 429 (1935).
- 25) F. C. ALEXANDER.—*J. Electronics*, 18, 116 (1945).
A. y D. ESPURZ.—*Rev. Facultad de Ciencias. Oviedo. Vol. VII, 1, 3 (1966).*
- 26) K. HIGASI.—*Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 22, 805 (1943).
- 27) B. KRISHNA, K. K. SRIVASTAVA.—*J. Chem. Phys*, 27, 835 (1957).
S. C. SRIVASTAVA, P. CHARANDAS.—*J. Chem. Phys*, 30, 816 (1959).
- 28) N. V. SIDGWICK.—“The Covalent Link in Chemistry”. Cornell University Press, New York (1933).
- 29) E. A. REMICK.—“Electronic Interpretations of Organic Chemistry”, p. 47, John Wiley and Sons, New York (1949).
- 30) R. P. SMITH, T. REE, J. L. MAGEE, H. EYRING.—*J. Amer. Chem. Soc.* 73, 2263 (1951).
- 31) F. R. FRANK.—*Proc. Roy. Soc.* 152, A, 171 (1935).
- 32) P. T. NARASIMHAN.—*Current. Sci. India*, 21, 181 (1952).
- 33) H. LUMBROSO.—*Bull. Soc. Chim. France*, 22, 646 (1955).
- 34) H. B. KLEBENS, J. R. PLATT.—*J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1714 (1949).
- 35) L. E. SUTTON.—*Trns. Faraday. Soc.* 30, 789 (1934).
- 36) L. G. GROVES, S. SUGDEN.—*J. Chem. Soc.* 1992 (1937).
- 37) A. AUDSLEY, F. R. GROSS.—*J. Chem. Soc.* 407 (1942).
- 38) H. LUMBROSO.—*Bull. Soc. Chim. France*, 22, 647 (1955).
- 39) K. B. EVERAD, L. E. SUTTON.—*J. Chem. Soc.* 2821 (1951).
- 40) P. H. HERMANS.—“Introduction to Theoretical Organic Chemistry”, p. 380, Elsevier Publishing, Amsterdam (1954).
- 41) R. L. SHUPP, R. MECKE.—*Z. Elektrochem*, 52, 54 (1948).
- 42) C. W. CUMPER, S. WALKER.—*J. Chem. Soc.* 3640 (1957).
- 43) L. E. SUTTON.—*Proc. Roy. Soc. A.* 133, 668 (1931).
- 44) H. LUMBROSO.—*Bull. Soc. Chim. France*, 22, 647 (1955).
- 45) C. L. ANGYAL, R. J. W. LE FÉBRE.—*J. Chem. Soc.* 1651 (1952).
- 46) H. LUMBROSO, MME. G. DUMAS.—*Bull. Soc. Chim. France*, 129, 651 (1955).
- 47) A. A. MARYOTT.—*J. Amer. Chem. Soc.* 63, 3079 (1941).
- 48) H. LUMBROSO, MME. G. DUMAS.—*Bull. Soc. Chim. France*, 129, 654 (1955).
- 49) H. LUMBROSO.—*Bull. Soc. Chim. France*, 22, 643 (1955).
- 50) J. BARRIOL.—“La Constitución des Molécules”, p. 121. Gauthier-Villards, París (1958).
- 51) F. G. BORDWELL, G. D. COOPER.—*J. Amer. Chem. Soc.* 74, 1058 (1952).
G. R. SPRENGLING, C. W. LEWIS.—*J. Amer. Chem. Soc.* 75, 5709 (1953).

El presente trabajo constituye la Tesis Doctoral del autor, efectuada bajo la dirección del Catedrático de Física Teórica y Experimental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, Dr. Antonio Espurz Sánchez, y que fue presentada el día 20 de enero de 1967 ante el siguiente Tribunal:

Presidente:

Prof. Dr. José Virgili Vinadé

Vocales:

Prof. Dr. Salvador Velayos Hermida

Prof. Dr. Lucas Rodríguez Pire

Prof. Dr. José Manuel Pertierra Pertierra

Secretario:

Prof. Dr. Siro Arribas Jimeno

Habiendo obtenido por unanimidad la calificación de "Sobresaliente cum laude".