

TRABAJO FIN DE GRADO

Estudio dieléctrico de las interacciones entre componentes de aceites esenciales y un disolvente extrayente: alfa-Pineno + etanol

Dielectric study of the interactions between essential oil components and an extracting solvent: alpha-Pinene + ethanol

Autor:

Blanca Sesé Poveda

Directores:

Sofía Teresa Blanco Ariño

Juan Pablo Martínez Jiménez



Universidad
Zaragoza



ÍNDICE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Resumen | 1 |
| 2 | Objetivos..... | 2 |
| 3 | Introducción | 2 |
| 4 | Metodología..... | 4 |
| 4.1 | Líquidos | 4 |
| 4.2 | Determinación de la permitividad dieléctrica por el método del batido heterodino..... | 5 |
| 4.3 | Determinación del índice de refracción | 8 |
| 4.4 | Determinación de densidad..... | 8 |
| 4.5 | Medida de la permitividad dieléctrica con TDR | 9 |
| 5 | Resultados experimentales..... | 11 |
| 5.1 | Resultados obtenidos en el departamento de Química Física | 11 |
| 5.2 | Resultados obtenidos en el departamento de Física aplicada | 14 |
| 6 | Discusión de los resultados obtenidos | 16 |
| 6.1 | Fundamento teórico | 16 |
| 6.2 | Discusión de los resultados obtenidos en el Departamento de Química Física..... | 20 |
| 6.3 | Discusión de los resultados obtenidos en el laboratorio de Electromagnetismo | 23 |
| 7 | Conclusiones..... | 25 |
| 8 | Bibliografía..... | 26 |
| | Listado de anexos | 1 |
| | Anexo 1. Expresión matemática de la densidad | 1 |
| | Anexo 2. Permitividades dieléctricas estáticas relativas..... | 2 |
| | Anexo 3. Índice de refracción..... | 3 |
| | Anexo 4. Densidades y volúmenes molares de exceso. | 4 |
| | Anexo 5. Polinomios de ajuste de Redlich-Kister..... | 5 |
| | Anexo 6. Factores de correlación de Kirkwood-Fröhlich..... | 7 |
| | Anexo 7. Medidas en TDR..... | 8 |

1 RESUMEN

El presente trabajo de fin de grado (TFG) tiene como finalidad estudiar, mediante dos métodos experimentales diferentes, el comportamiento dieléctrico de mezclas líquidas de alfa-Pineno y etanol para todo el rango de concentraciones y deducir a partir de los resultados obtenidos, las interacciones de sus componentes.

Los valores obtenidos en la determinación experimental de la densidad, el índice de refracción y permitividad estática a cuatro temperaturas de trabajo (288.15 K, 298.15 K, 308.15 K, 318.15 K) y presión atmosférica, nos permite realizar el estudio de la mezcla mediante las propiedades de exceso, relacionadas así mismo con las interacciones intermoleculares presentes en las mezclas.

Complementariamente se realiza el estudio de la evolución de la permitividad dieléctrica frente a la frecuencia de un campo eléctrico mediante la técnica de la reflectometría en el dominio del tiempo (TDR) con el protocolo de la primera reflexión. A campos eléctricos de alta frecuencia la permitividad dieléctrica disminuye su valor hasta la denominada permitividad infinita, ϵ_{∞} . A bajos valores de frecuencia, la permitividad dieléctrica alcanza su valor máximo, se denomina permitividad estática, ϵ_s .

ABSTRACT

This TFG aims to study, using two different experimental methods, the dielectric behavior of liquid mixtures of alpha-pinene and ethanol across the entire concentration range, and to deduce the interactions of their components based on the obtained results.

The values obtained from the experimental determination of density, refractive index, and static permittivity at four working temperatures (288.15 K, 298.15 K, 308.15 K, 318.15 K) and atmospheric pressure allow for the study of the mixture through excess properties, which are also related to the intermolecular interactions present in the mixtures.

Additionally, the study of the evolution of dielectric permittivity as a function of the frequency of an electric field is carried out using the time-domain reflectometry (TDR) technique with the first-reflection protocol. At high-frequency electric fields, dielectric permittivity decreases until it reaches the so-called infinite permittivity, ϵ_{∞} . At low-frequency values, the dielectric permittivity reaches its maximum value, referred to as static permittivity, ϵ_s .

2 OBJETIVOS

El estudio se ha realizado paralelamente en dos áreas de trabajo y condiciones distintas, por ello se realiza una división. Los objetivos del trabajo son los siguientes:

En el laboratorio del departamento de Química Física, las medidas se realizan en todo el rango de concentraciones para mezclas de alfa-Pineno con etanol, a cuatro temperaturas de trabajo (288.15 K, 298.15 K, 308.15 K, 318.15 K) y a presión atmosférica.

1. Determinación experimental de la permitividad dieléctrica relativa, ϵ_r , el índice de refracción, n , y la densidad, ρ , de mezclas de alfa-Pineno y etanol.
2. Cálculo de los valores de exceso a partir de datos experimentales y correlacionados de la permitividad dieléctrica relativa, ϵ_r^E el índice de refracción, n^E , y el volumen molar, V_m^E , este último calculado a partir de la densidad, ρ .
3. Aplicación de los polinomios de Redlich-Kister para el ajuste de las magnitudes de exceso respecto a su concentración.
4. Determinación del factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich, g .

En el laboratorio del departamento de Física Aplicada, las medidas se realizan en todo el rango de concentraciones para mezclas de alfa-Pineno con etanol a temperatura ambiental y presión atmosférica.

1. Observación de la evolución de la permitividad dieléctrica relativa, ϵ_r , con la frecuencia de un campo electromagnético aplicado en el rango de 0 a 10 GHz.
2. Determinación del tiempo de relajación dieléctrica en cada muestra, así como la frecuencia del campo que corresponde a la absorción máxima.
3. Determinación de la permitividad estática, ϵ_s , y de la permitividad infinita, ϵ_∞ .

3 INTRODUCCIÓN

El alfa-Pineno o α -Pineno de fórmula molecular $C_{10}H_{16}$ es un compuesto orgánico perteneciente a la familia de los terpenos. Se presenta como un líquido de baja viscosidad, transparente, incoloro o amarillo pálido y con un aroma descrito como similar al pino.

El alfa-Pineno es un compuesto bicíclico formado por dos anillos de 4 y 6 miembros, en el anillo de mayor tamaño está contenido un enlace doble, su estructura se muestra en la Figura 1a). Según la orientación del anillo sobre el ciclo podemos caracterizar dos diastereoisómeros el (R)- α -Pineno (CAS: 7785-70-8) y el (S)- α -Pineno (CAS: 7785-26-4). En este trabajo se ha utilizado el primer isómero nombrado.

El alfa-Pineno se puede encontrar en múltiples aceites esenciales derivados de especies coníferas, especialmente en Pinus o especies de Piper Nigrum, Juniperus, Cannabis Sativa entre otros [1]. Se origina como producto secundario de la industria forestal, pues se halla en productos no maderables, como la resina o las hojas, junto con otros compuestos como el geraniol. Estos residuos sólidos suponen un reto medioambiental y pueden ser quemados, liberando a la atmósfera compuestos volátiles, o abandonados, incrementando el riesgo de incendio forestal [2].

Numerosas investigaciones se centran en el alfa-Pineno por su diversa actividad biológica y su potencialidad como precursor para síntesis de productos en la industria farmacéutica [1]. Dispone de propiedades anticonvulsivas, por ser activante de receptores N-colérgicos y GABA (ácido γ -

aminobutíricos) y broncodilatadoras. Además, se están explorando sus aplicaciones larvicidas e insecticidas, tanto en estado puro como en mezclas [1].

El etanol de fórmula molecular C_2H_6O (CAS: 64-17-5) es un compuesto orgánico alifático de bajo peso molecular con un grupo hidroxilo, su estructura se muestra en la Figura 1b). Se presenta como un líquido incoloro, con un aroma etéreo similar al ácido acético o al vino. Es un compuesto polar con miscibilidad total en disoluciones acuosas y gran miscibilidad en la mayoría de los compuestos orgánicos. Presenta, además, una gran volatilidad [3].

El etanol se obtiene mediante procesos naturales [4], como la fermentación de azúcares a partir de biomasa [5], o procesos industriales, como la hidratación del acetileno con la adición de ácido sulfúrico [6].

Las aplicaciones del etanol son muy diversas destaca como: combustible industrial y doméstico, compuesto de partida para síntesis de productos, agente desinfectante y antibactericida o disolvente en la industria para productos comerciales. Es importante recalcar sus efectos nocivos e irritantes sobre los organismos vivos [6].



Figura 1. Estructura de a) (R)-α-pineno y de b) etanol.

En estado líquido, tanto en compuestos puros como en mezclas, se dan interacciones intermoleculares de distinta naturaleza. Según las características de las moléculas se originan puentes de hidrógeno e interacciones de Van der Waals.

Los puentes de hidrógeno aparecen en moléculas con enlaces intermoleculares donde los átomos que los forman tienen una gran diferencia de electronegatividad, generando así polarizaciones parciales sobre regiones de la molécula. Estas regiones son capaces de interactuar con moléculas vecinas, ya sea de forma atractiva, por una polaridad contraria entre regiones, o repulsiva, por una misma polaridad. Este es el caso de las moléculas de etanol gracias a la presencia de grupos hidroxilo.

Las interacciones de Van der Waals se originan entre dipolos instantáneos o inducidos producidos en la nube electrónica atómica. Una elevada polarizabilidad o capacidad de distorsión de la nube electrónica está relacionada con interacciones de mayor fortaleza. Tanto el alfa-Pineno, molécula apolar, como el etanol, molécula polar, presentan interacciones de tipo Van der Waals tanto en compuestos puros como en mezclas.

En este trabajo se deduce la presencia de estas interacciones intermoleculares a través de medidas experimentales del índice de refracción, así como del comportamiento volumétrico y dieléctrico. El estudio dieléctrico se realiza mediante la medida de la permitividad dieléctrica relativa para campos eléctricos con valores de frecuencias, ν , que varían desde 0 hasta 10 GHz. La respuesta de un material a un campo eléctrico externo depende de la frecuencia del campo, capaz de generar distintos grados de polarización. La densidad de polarización, \mathbf{P} , se relaciona con la permitividad dieléctrica relativa mediante la siguiente expresión matemática:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\mathbf{E} \quad (1)$$

ε_0 Permitividad dieléctrica en el vacío
 \mathbf{E} Campo eléctrico externo

donde: $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$, siendo ε la permitividad dieléctrica.

La polarización se produce de forma gradual y se puede representar por una diferencia de fase. Por ello la permitividad se trata como una función compleja de la frecuencia angular, ω . En este caso, recibe el nombre de permitividad dieléctrica compleja, $\varepsilon^*(\omega)$, viene dada por la siguiente expresión:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (2)$$

Donde: $\omega = 2\pi\nu$

La parte real, $\varepsilon'(\omega)$, a partir de ahora ε' , expresa la energía eléctrica almacenada mientras que la parte imaginaria, $\varepsilon''(\omega)$, a partir de ahora ε'' , da cuenta de la absorción de energía del campo aplicado por parte de las moléculas o lo que es lo mismo, la atenuación de la onda electromagnética incidente.

A campos eléctricos estáticos, $\omega = 0$, la parte real de la permitividad dieléctrica alcanza un valor máximo. Bajo estas condiciones la permitividad dieléctrica recibe el nombre de permitividad dieléctrica estática, ε_s . No obstante, a campos eléctricos de frecuencias muy altas, se estiman sobre los 10^{11} Hz, la permitividad dieléctrica muestra normalmente un valor mínimo, en ese punto la permitividad dieléctrica recibe el nombre de permitividad infinita, ε_∞ .

Dado que la permitividad dieléctrica depende de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, así como de la temperatura, se miden sus valores con dos técnicas de medida distintas:

- Método del batido heterodino integrado en un sistema termostatzado donde se mide a cuatro temperaturas, a presión atmosférica y a 2 MHz de frecuencia. Dado el bajo valor de frecuencia del campo eléctrico utilizado, se puede considerar la permitividad dieléctrica relativa así medida como permitividad estática, en adelante, ε .
- TDR mide a temperatura ambiente y presión atmosférica en un intervalo de frecuencias desde 0 a 10 GHz.

4 METODOLOGÍA

4.1 LÍQUIDOS

Las medidas se realizan para mezclas de alfa-Pineno y etanol en todo el rango de concentraciones, con una variación entre intervalos aproximada de $\Delta x_1 \approx 0.1$. Donde x_1 hace referencia a la fracción molar del alfa-Pineno y x_2 a la fracción de etanol en la muestra ($x_2 = 1 - x_1$).

Los líquidos puros fueron:

- **Alfa-Pineno:** Acros Organics BV (99.3% de pureza, LOTE A0451864, $M = 136.23$ g/mol, ρ (20°C) = 0.858 g/cm³, según certificado de análisis).
- **Etanol: VWR Chemicals:** (Ethanol absolute Max 0.003% water, $M = 46.07$ g/mol, ρ (20°C) = 0.79 g/cm³)

La determinación de la composición molar se llevó a cabo con una balanza Sartorius tipo 2442, con una pesada máxima de 200 gramos y una precisión de ± 0.1 mg. La masa de los componentes de cada

mezcla se obtuvo por diferencia de pesada. Para asegurar la homogeneidad de las mezclas, estas se agitaron durante un tiempo aproximado de 10 minutos.

4.2 DETERMINACIÓN DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA POR EL MÉTODO DEL BATIDO HETERODINO.

El método del batido heterodino es un método de medida de la permitividad dieléctrica relativa en el que se utiliza corriente alterna con frecuencias muy bajas. Por facilidad de la electrónica es muy corriente el intervalo entre 10^5 y 10^6 Hz.

Las medidas de la permitividad dieléctrica por debajo de valores de frecuencia en los que se producen fenómenos de relajación constituyen una buena aproximación para la medida de la permitividad estática. Para sustancias corrientes estos no suelen ocurrir hasta los $10^7 - 10^8$ Hz, aunque para sólidos y macromoléculas, suelen suceder a menor frecuencia.

Los valores de la permitividad dieléctrica fueron determinados con un dipolómetro modelo WTW DM01 que implementa el método del batido heterodino a 2 MHz y cuya célula de medida se encuentra termostatizada. La termostatación se logra con el termostador HAAKE modelo F3 ayudado por el refrigerador NESLAB tipo U-cool. La temperatura interna del sistema es medida mediante un termómetro Digi-Sense Cole Palmer de precisión ± 0.01 K. Las temperaturas de trabajo están comprendidas entre 288.15 K y 318.15 K.



Figura 2. Dipolómetro modelo WTW DM01 (izquierda abajo) termostatizado con un termostador HAAKE modelo F3 (derecha) junto con un refrigerador NESLAB tipo U-cool (centro atrás), temperatura del sistema medida por un termómetro Digi-Sense Cole Palmer (izquierda arriba).

El sistema de medida está constituido por un oscilador fijo, un oscilador variable, un comparador y un oscilógrafo (ver Figura 3a).

1. El oscilador fijo consta de un circuito oscilante con una frecuencia de vibración fija, ν_0 , muy estable.
2. El oscilador variable trabaja a una frecuencia variable, ν . Está constituido por un sistema LC, formado por un condensador y una inductancia conectados en paralelo. A continuación, se describen brevemente los elementos del sistema LC:
 - El condensador del sistema LC se encuentra formado por dos condensadores en serie, se consideran como un único condensador. Su capacidad total, C_t , su expresión viene dada por:

$$C_t = C + C_p \quad (3)$$

- Condensador de capacidad constante, C , constituido por una célula de medida termostatizada. Su capacidad se ve alterada al cambiar la célula, el líquido interior o la temperatura.
- Condensador de capacidad variable, C_p , constituido por un condensador de placas paralelas. Su capacidad es proporcional a su área e inversamente proporcional a la distancia de separación de las placas. Modificando manualmente la distancia podemos seleccionar su capacidad.

- Inductor, conductor en forma de bobina diseñado para amplificar la señal del circuito, emitiendo v (ver Figura 3b). Su inductancia, L , depende de la geometría de la bobina y de la permeabilidad magnética del material en su interior.

La expresión matemática que nos permite conocer la frecuencia resonante de un circuito LC es la siguiente:

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_t}} \quad (4)$$

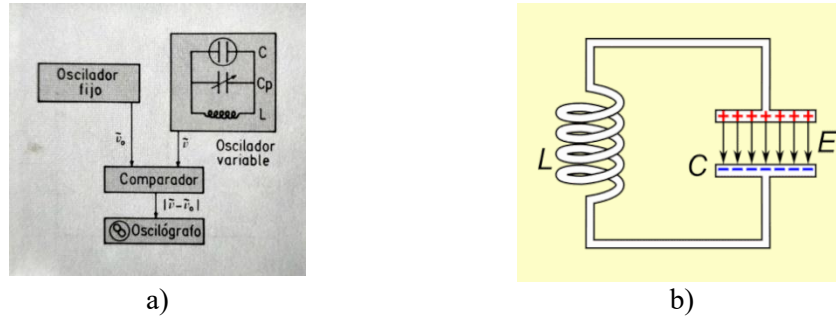


Figura 3. a) Esquema del método de batido heterodino. b) esquema de funcionamiento del sistema LC para emisión de la frecuencia del oscilador variable.

3. El comparador recoge las señales proporcionadas por el oscilador fijo y el oscilador variable, y las transmite al oscilógrafo.
4. El oscilógrafo superpone las señales y grafica una señal frente a la otra. De las gráficas resultantes nace una familia de curvas que se consideran un tipo particular de movimiento armónico complejo. Estas reciben el nombre de figuras o curvas de Lissajous. La interpretación de las curvas de Lissajous nos permite conocer si existe diferencia entre ν_0 y ν . Para $\nu_0 - \nu = 0$, se visualiza una línea recta; en este punto se dice que se ha alcanzado la resonancia. Bajo esta circunstancia, ν es conocida, haciendo uso de la Ecuación (4), se puede determinar C_t .

La capacidad de un condensador se define como la relación de la carga máxima almacenada en este y el voltaje aplicado a través de sus placas. Esta capacidad depende de la geometría del condensador y de las características eléctricas del medio alojado en su interior. Estas características vienen definidas por la permitividad dieléctrica del medio (Ecuación 1). Una mayor permitividad dieléctrica se relaciona con una mayor capacidad del condensador. La permitividad dieléctrica del vacío es mínima, suponemos el mismo valor para el aire pues sus propiedades eléctricas son semejantes al vacío, a partir de ahora su permitividad dieléctrica se denomina ϵ_0 . Para cualquier otro medio siempre se cumple que: $\epsilon_r > 1$.

El mínimo de la capacidad de la célula de medida, C_p^0 , se da cuando se encuentre vacía o llena de aire. Bajo esta condición y alcanzada la resonancia, el valor de C_p es máximo, C_p^0 . C_p disminuye con el cambio del medio pues $\epsilon > \epsilon_0$.

El proceso de medida se basa en la modificación de C_p hasta alcanzar la resonancia. El equipo está constituido para que cualquier líquido que introduzcamos dé valores de medida de $C_p < C_p^0$. Por tanto:

$$C_p^i = C_p^0 - \Delta C_p^i \quad (5)$$

donde ($i = x, R$), con x líquido a medir, compuestos puros y mezclas, y R es el líquido de referencia o de calibración. El dipolómetro empleado nos da directamente el valor $\Delta C_p^i (i = x, R)$.

Cuando la célula de medida está llena con el líquido a medir:

$$C_t = \varepsilon_x \cdot C_0 + C_p^x \quad (6)$$

Cuando la célula esté llena con el líquido de referencia:

$$C_t = \varepsilon_r \cdot C_0 + C_p^R \quad (7)$$

| | |
|-----------------|---|
| ε_x | Permitividad relativa del líquido de medida |
| ε_r | Permitividad relativa del líquido de referencia (valor bibliográfico) |
| C_p^x | Capacidad para el líquido de medida |
| C_p^R | Capacidad medida para el líquido de referencia |
| C_0 | Constante de la célula |

Cuando se alcanza la resonancia, C_t se igualan las Ecuaciones (6) y (7), obteniéndose el valor para ε_x :

$$\varepsilon_x = \varepsilon_r - \frac{C_p^x - C_p^R}{C_0} = \varepsilon_r + \frac{\Delta C_p^x - \Delta C_p^R}{C_0} \quad (8)$$

Para determinar C_0 se realiza un proceso calibración que consiste en la medida de C_p de otros líquidos de referencia con valores de permitividad dieléctrica conocidos en el rango de temperaturas de trabajo.

Se necesitaron dos células para realizar las medidas en todo el rango de concentraciones: la célula DFL-2, para la medida líquidos con x_1 entre 0.4990 a 1 (mezclas de polaridad baja), y la célula MFL-2/MS para $x_1 \leq 0.3920$ (mezclas de polaridad alta). Para la calibración de estas células se utilizaron líquidos de referencia con valores de ε conocidos (Tabla 1). Los valores de C_p^R correspondientes se determinaron en un trabajo anterior [7].

Tabla 1. Medidas del líquido de referencia para las células DFL-2 y MFL-2/MS.

| Célula DFL-2 | | | Célula MFL-2/MS | | |
|-----------------|---------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| Temperatura (K) | CCl ₄ | | Temperatura (K) | 1-clorobutano | |
| | ΔC_p^R (pF) | ε_R | | ΔC_p^R (pF) | ε_R |
| 288,15 | 14.281 | 2.2478929 | 288,15 | 2.485 | 7.54 |
| 298,15 | 14.0925 | 2.2279748 | 298,15 | 2.131 | 7.24 |
| 308,15 | 13.875 | 2.2080711 | 308,15 | 1.765 | 6.96 |
| 318,15 | 13.641 | 2.1881818 | 318,15 | 1.432 | 6.69 |

Los valores de C_0 para las células utilizadas son:

- C_0 (DFL-2) = 9.18 pF [7]
- C_0 (MPL-2/MS) = 1.406 pF [7]

Se muestran los valores de las permitividades dieléctricas relativas medidas de los compuestos puros y los obtenidos en la bibliografía en las condiciones de este trabajo (Tabla 2):

Tabla 2. Valores de las permitividades dieléctricas relativas (pF) experimentales de este trabajo y bibliográficos de los compuestos puros para las distintas temperaturas de trabajo. No se han encontrado valores bibliográficos para las temperaturas 288.15 K, 308.15 K y 318.15 K para el alfa-Pineno.

| Compuesto | | Temperatura (K) | | | |
|-------------|---------------|-----------------|------------|--------|--------|
| | | 288.15 | 298.15 | 308.15 | 318.15 |
| Alfa-Pineno | Experimental | 2.289 | 2.166 | 2.160 | 2.145 |
| | Bibliográfico | | 2.1787 [8] | | |

| | | | | | |
|---------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Etanol | Experimental | 24.760 | 24.071 | 22.636 | 21.497 |
| | Bibliográfico | 25.92 [8] | 24.35 [8] | 22.87 [8] | 21.291 [9] |

4.3 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN

El índice de refracción se determina con el refractómetro ZUZI cuya imprecisión de medida corresponde a 1 ± 10^{-4} . Este aparato se encuentra termostatzado por un sistema común al dipolómetro, las medidas de la temperatura de medida son tomadas por un termómetro integrado en el refractómetro.



Figura 4.Refractómetro ZUZI

Se muestran los valores del índice de refracción de los compuestos puros obtenidos experimentalmente y mediante la bibliografía en las condiciones este trabajo (Tabla 3):

Tabla 3. Valores de los índices de refracción experimentales y bibliográficas de los compuestos puros en las temperaturas de trabajo.

| | | Temperatura (K) | | | |
|--------------------|----------------------|------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Compuesto | | 288.15 | 298.15 | 308.15 | 318.15 |
| Alfa-Pineno | Experimental | 1.4678 | 1.4632 | 1.4859 | 1.4539 |
| | Bibliográfico | 1.4684 [3] | 1.4635 [3] | 1.4586 [3] | 1.4538 [3] |
| Etanol | Experimental | 1.3630 | 1.3594 | 1.3551 | 1.3501 |
| | Bibliográfico | 1.3634 [9] | 1.3599 [9] | 1.3564 [9] | 1.3533 [9] |

4.4 DETERMINACIÓN DE DENSIDAD

La densidad es determinada por el densímetro Anton Para DSA – 5000 M. La incertidumbre de medida del densímetro corresponde a $\pm 5 \cdot 10^{-7} g/cm^3$. El densímetro dispone de un termostato Peltier integrado en la célula de medida. Este sistema eléctrico termorregulador nos permite trabajar a las distintas temperaturas de trabajo con una incertidumbre asociada de $\pm 1 \cdot 10^{-4} K$.

La muestra líquida es introducida en una célula de medida, un tubo con forma de U. La medida se fundamenta en la oscilación mecánica y el movimiento armónico simple, concretamente en la medida de la frecuencia natural de vibración del tubo. Conocida su frecuencia de vibración natural vacío se puede obtener la masa de la muestra. La geometría y del material del cual está hecho, en este caso vidrio, están diseñados para que minimicen las fluctuaciones del volumen de éste, derivadas de un aumento de la temperatura. A volumen constante y masa conocida, el equipo determina la densidad de la muestra. En el anexo 1 se indican la expresión matemática para la densidad de la muestra líquida introducida.

$$V_m = \frac{(1 - x_1)M_E + x_1M_P}{\rho_{exp}} \quad (9)$$

x_1 : fracción molar del alfa-Pineno M_E : masa molecular del etanol en g/mol
 ρ_{exp} : densidad experimental en g/cm^3 M_P : Masa molecular del alfa-Pineno en g/mol



Figura 5. Densímetro Anton Para DSA – 5000 M.

A partir de la densidad medida se calcula el volumen molar mediante la siguiente expresión:

A continuación, se muestra una tabla con los valores experimentales y bibliográficos de los líquidos puros a las temperaturas de trabajo.

Tabla 4. Valores de las densidades en (g/cm^3) experimentales y bibliográficos de los compuestos puros.

| | | Temperatura (K) | | | |
|-------------|---------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|
| Compuesto | | 288.15 | 298.15 | 308.15 | 318.15 |
| Alfa-pineno | Experimental | 0.8625 | 0.8542 | 0.8460 | 0.8376 |
| | Bibliográfico | 0.862393 [3] | 0.854151 [3] | 0.845876 [3] | 0.837556 [3] |
| Etanol | Experimental | 0.7943 | 0.7857 | 0.7776 | 0.7681 |
| | Bibliográfico | 0.79358 [8] | 0.78504 [8] | 0.77639 [8] | 0.766782 [9] |

4.5 MEDIDA DE LA PERMITIVIDAD DIELECTRICA CON TDR

La técnica de reflectometría en el dominio del tiempo o TDR nos permite obtener, para un amplio rango de frecuencias el espectro de dispersión dieléctrica, esto es, la evolución de la permitividad dieléctrica frente a la frecuencia. Las medidas son tomadas únicamente a temperatura ambiente. Los elementos que conforman el dispositivo son los siguientes:

- Generador de señal escalón (impulso de energía) de tiempo de subida rápida (35 ps) y de amplitud 200 mV.
- Un osciloscopio digital (HP 541208B) unido a un test set (HP 54121T) por un cabezal de muestreo que registra las señales en una base de tiempo equivalente.
- Línea coaxial de aire de alta precisión con un conductor externo de 7 mm de diámetro y un conductor interno de 3.04 mm de diámetro. El cuerpo de la célula de medida es de acero inoxidable y mide 185 mm de largo, mientras que el conductor interno es de un material buen conductor. Se conecta a un cortocircuito en la parte para evitar ruidos en la señal. Los acoples de las líneas son conectores APC-7.

La señal escalón se propaga a lo largo de la línea de transmisión coaxial, reflejándose en la superficie aire-dieléctrica, permitiendo así medir el coeficiente de reflexión a partir de la señal reflejada. La

longitud de la célula elegida permite obtener toda la señal de la primera reflexión, sin contaminar con reflexiones posteriores provenientes del cortocircuito.

4.5.1 Método de la primera reflexión

Únicamente se tiene en cuenta la primera reflexión en la superficie aire-muestra. La señal de excitación, $V^+(t)$, incide sobre la muestra, en cuya superficie el pulso incidente se reflejará parcialmente, $V^-(t)$. Así, calculamos el coeficiente de reflexión en la superficie aire-material, $\Gamma(t)$, y utilizando la Transformada de Fourier la expresamos en el dominio de frecuencia, $\omega = 2\pi\nu$:

$$\Gamma(t) = \frac{V^-(t)}{V^+(t)} \Rightarrow \Gamma(\omega) = \frac{V^-(\omega)}{V^+(\omega)} \quad (10)$$

El coeficiente de reflexión puede expresarse en función del cambio de impedancia de la guía al introducir el dieléctrico. Z es la impedancia de la guía usando la muestra como el material dieléctrico que rellena el espacio entre conductores y Z_0 es la impedancia con el aire.

$$\Gamma(\omega) = \frac{Z(\omega) - Z_0}{Z(\omega) + Z_0} \quad (11)$$

Para una guía coaxial de radio exterior del conductor interno a y radio interior del conductor externo b y rellena de un material no magnético, su impedancia viene dada por:

$$Z = \frac{1}{2\pi\sqrt{\epsilon}} \ln\left(\frac{b}{a}\right) \quad (12)$$

De las Ecuaciones (14) y (15), podemos expresar la permitividad dieléctrica compleja como:

$$\epsilon^*(\omega) = \left(\frac{1 - \Gamma(\omega)}{1 + \Gamma(\omega)}\right)^2 = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (13)$$

El proceso de medida y toma de datos es monitorizado por un ordenador. En él se introducen el número de promedios deseados, y se emplea el método de la primera reflexión para tomar las medidas de las mezclas en su correspondiente célula.

La ventana temporal comprende el fragmento de la señal que es medido y promediado para obtener el valor final. Se recogen todos los datos de la primera reflexión, el osciloscopio discretiza la ventana elegida a 512 puntos. Para poder aplicar convenientemente la Transformada de Fourier y obtener una mayor precisión, es necesario por un lado minimizar la ventana, es decir, minimizar el espaciado temporal para que el tiempo entre datos consecutivos sea mínimo y por otro lado la ventana tiene que ser grande para obtener toda la señal que comprenda a la primera reflexión. Es por ello por lo que al final hay que llegar a una solución de compromiso. Mediante el programa PCMTDR, se realiza la Transformada de Fourier y se obtiene la $\epsilon'(\omega)$ y $\epsilon''(\omega)$ a partir de los datos temporales

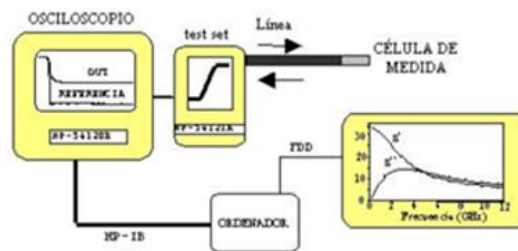


Figura 6. Esquema del sistema de medida por TDR.

5 RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 RESULTADOS OBTENIDOS EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

Los datos recogidos en las Tablas A2.2, A3.1 y A4.2 de los anexos muestran los datos finales correlacionados a partir de los valores obtenidos en el departamento de Química Física. A continuación, se muestra la representación gráfica de las propiedades frente a la fracción molar, para las temperaturas de trabajo:

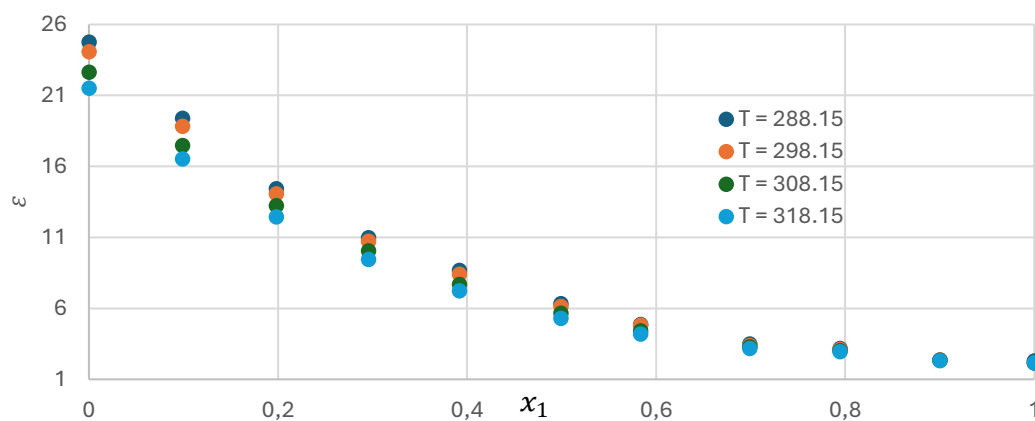


Figura 7. Permitividad relativa, ϵ , frente a la fracción molar del alfa-Pineno, x_1 , para las distintas temperaturas de trabajo, T . Datos indicados en la tabla A1.2.

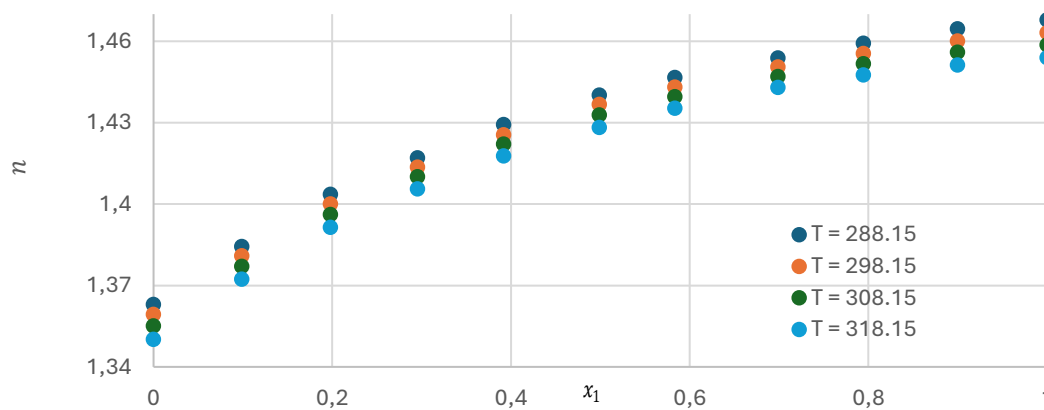


Figura 8. Índice de refracción, n , frente a fracción molar de alfa-Pineno, x_1 , para las distintas temperaturas de trabajo, T . Datos indicados en la tabla A3.1.

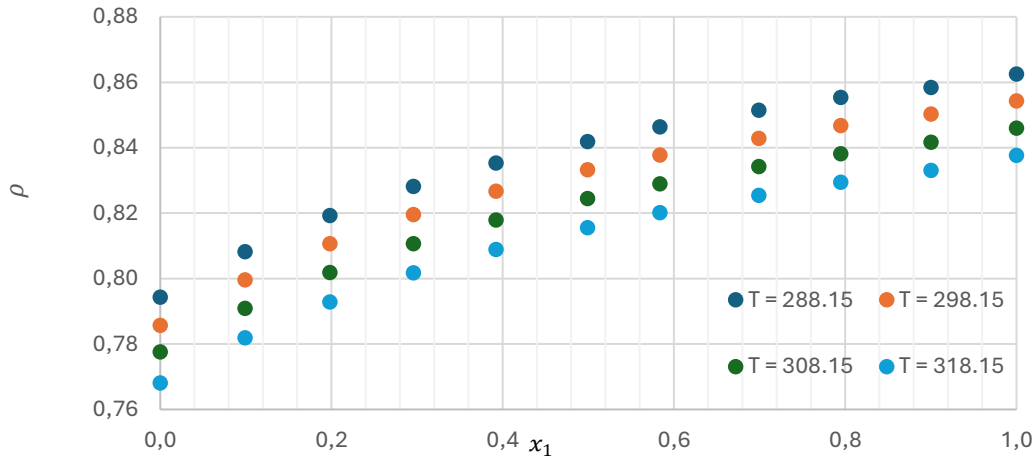


Figura 9. Densidad en g/cm^3 , ρ , frente a fracción molar de alfa-Pineno, x_1 , para las distintas temperaturas de trabajo, T . Datos indicados en la tabla A4.2.

5.1.1 Propiedades de exceso

Las propiedades de exceso expresan la desviación del comportamiento de una mezcla de la real respecto a la mezcla ideal. La idealidad se da cuando, independientemente de la concentración de la mezcla las interacciones intermoleculares presentes en los componentes puros son similares a los de la mezcla. Por tanto, las propiedades de exceso suponen una herramienta para estudiar la variación de las fuerzas intermoleculares en el seno de una mezcla, con respecto a los existentes en los compuestos puros.

La propiedad final, Z , corresponde a la suma extendida a todos los componentes de la mezcla de su número de moles, n_i , por la propiedad molar del componente puro, $Z_{m,i}$.

$$Z(ideal) = \sum_i n_i Z_{m,i} \quad (14)$$

Para mezclas reales o no ideales, no se cumple la ley anterior. En el cálculo de Z , $Z_{m,i}$ debe ser sustituida por la propiedad molar parcial, $\bar{Z}_{m,i}$, con $\bar{Z}_{m,i} = \bar{Z}_{m,i}(T, p, x_1, x_2, \dots, x_n)$. En la Ecuación (18), se indica la expresión para el cálculo:

$$Z(real) = \sum_i n_i \bar{Z}_{m,i} \quad (15)$$

La desviación de la propiedad respecto a la idealidad, ΔZ , que se expresa en la Ecuación (16), corresponde a la diferencia de las Ecuaciones (15) y (16). Para $\Delta Z = 0$, el comportamiento de la mezcla es ideal; para $\Delta Z \neq 0$, el comportamiento de la mezcla es real.

$$\Delta Z = Z(real) - Z(ideal) = \sum_i n_i \bar{Z}_{m,i} - \sum_i n_i Z_{m,i} \quad (16)$$

Para una mezcla binaria a presión y temperatura constantes, Z^E se expresa como:

$$Z^E = Z(real) - [(1 - x_1)z_2] + x_1 z_1 \quad (17)$$

| | |
|-----------|---|
| z_1 | Valor de la propiedad medida para el Alfa-pineno puro |
| z_2 | Valor de la propiedad medida para etanol puro |
| $Z(real)$ | Valor de la propiedad medida para la mezcla real |

Siendo las propiedades a estudiar: volumen molar (a partir de la densidad), permitividad eléctrica estática e índice de refracción.

5.1.2 Obtención del volumen molar a partir de la densidad

A partir de la densidad podemos deducir la expresión para el volumen molar de exceso, V_m^E , pues ambas propiedades se encuentran relacionadas por la masa molecular.

$$V_m^E = \left(\frac{(1 - x_1)M_E + x_1M_P}{\rho_{exp}} \right) - \left(\frac{(1 - x_1)M_E}{\rho_E} + \frac{x_1M_P}{\rho_P} \right) \quad (18)$$

ρ_E : densidad experimental del etanol puro (anexo Tabla A4.2)
 ρ_P : Densidad experimental del alfa-Pineno puro (anexo Tabla A4.2)
 ρ_{exp} : densidad experimental (anexo Tabla A4.2)

5.1.3 Polinomios de Redlich-Kister

Un modelo que sea capaz de expresar el comportamiento de las muestras necesariamente será de elevada complejidad, debido al tamaño y la composición de sus componentes, así como las interacciones que se establecen entre ellos. Los polinomios de Redlich-Kister son capaces de expresar los efectos de las interacciones entre los componentes de la mezcla, así como de las variaciones de temperatura y composición, y por ello son usados para la correlación de las magnitudes de exceso. Su expresión matemática se indica a continuación:

$$Q^E = x_1(1 - x_1) \sum_{i=0}^k A_i(1 - 2x_1)^i \quad (19)$$

Q^E : magnitud de exceso a ajustar
 A_i : coeficiente obtenido en el ajuste de datos del polinomio
 k : orden del polinomio

La desviación estándar de dicha propiedad, $\sigma(Q^E)$, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\sigma(Q^E) = \left[\sum_{i=0}^n \frac{(Q_{exp}^E - Q_{calc}^E)^2}{n - p} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

Q_{exp}^E : magnitud de exceso experimental
 Q_{calc}^E : magnitud de exceso calculada mediante los coeficientes obtenidos tras el ajuste
 n : número de datos experimentales
 p : número de coeficientes utilizados en el ajuste

En las Figuras 10 a 12, se muestran los valores de exceso obtenidos mediante interpolación del polinomio de Redlich-Kister frente a la fracción molar para las propiedades a estudiar. Estos valores, junto a sus desviaciones, se encuentran en el Anexo 5. Así mismo, una ampliación de las gráficas en el Anexo 5.

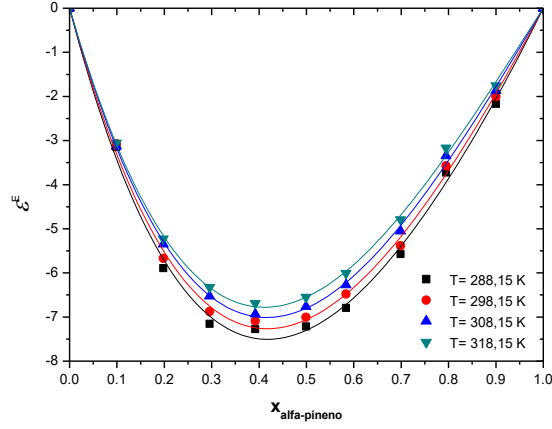


Figura 10. Representación gráfica de la permitividad dieléctrica de exceso, ε_r^E , frente a la fracción molar de alfa-Pineno, $x_{\text{alfa-pineno}}$, para las distintas temperaturas de trabajo, T . Datos indicados en la Tabla A2.4.

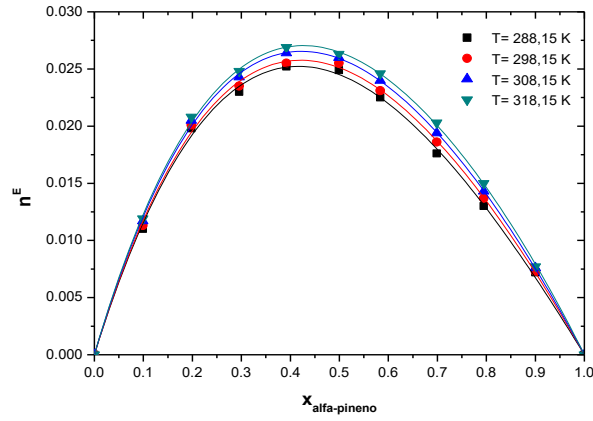


Figura 11. Representación gráfica n^E frente a la fracción molar de alfa-Pineno, $x_{\text{alfa-pineno}}$, para las distintas temperaturas de trabajo, T . Datos indicados en la Tabla A3.2.

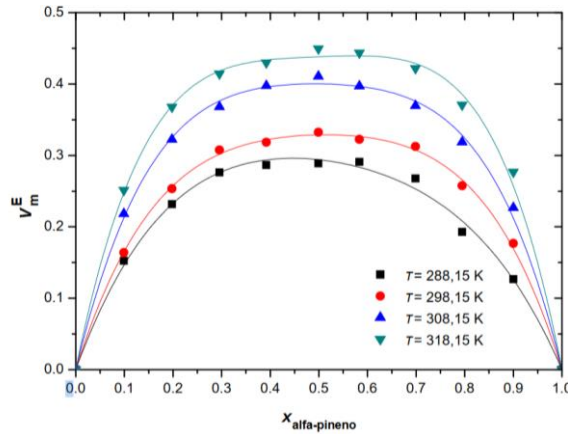


Figura 12. Representación gráfica de V_m^E , en cm^3/mol frente a la fracción molar de alfa-Pineno, $x_{\text{alfa-pineno}}$, para las distintas temperaturas, T . Datos indicados en la Tabla A4.3.

5.2 RESULTADOS OBTENIDOS EN EL DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

Se presentan a continuación los valores obtenidos experimentalmente para $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$, mediante la técnica TDR.

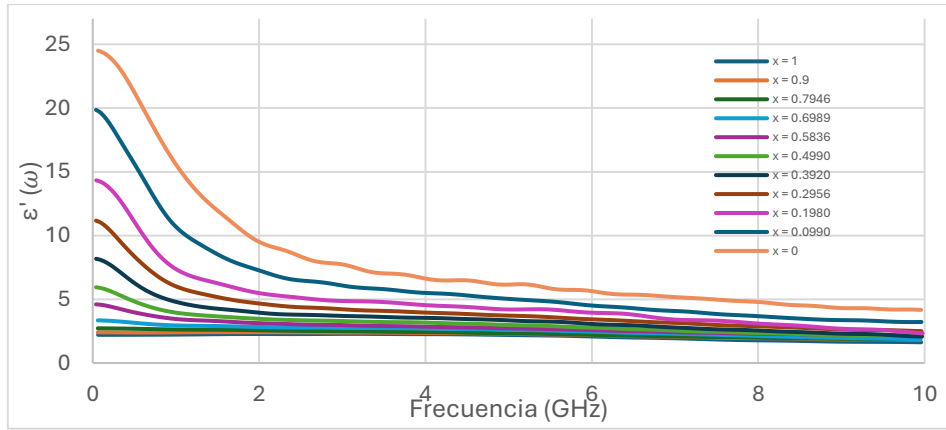


Figura 13. Representación gráfica de $\varepsilon'(\omega)$ frente a la frecuencia hasta 10GHz para el rango de fracciones del alfa-Pineno, x_1 .

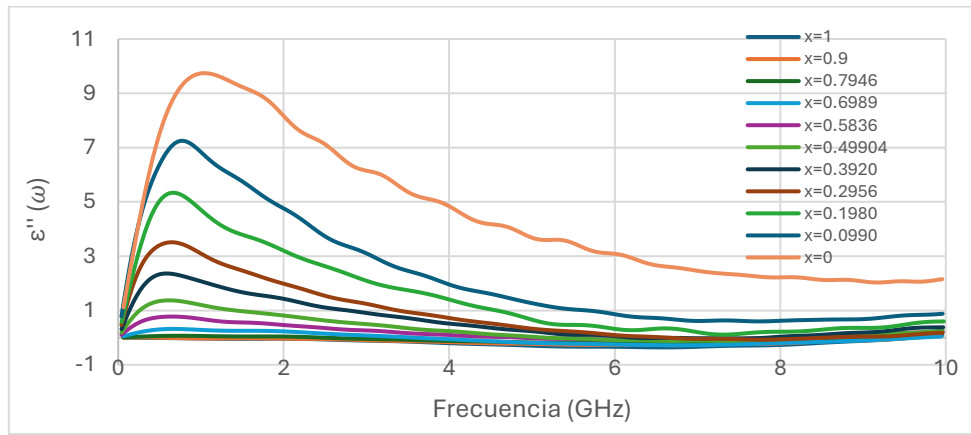


Figura 14. Representación gráfica de $\varepsilon''(\omega)$ frente a la frecuencia hasta 10GHz para el rango de fracciones del alfa-Pineno, x_1 .

Se amplía el rango 0 – 1.1 GHz para su mejor visualización.

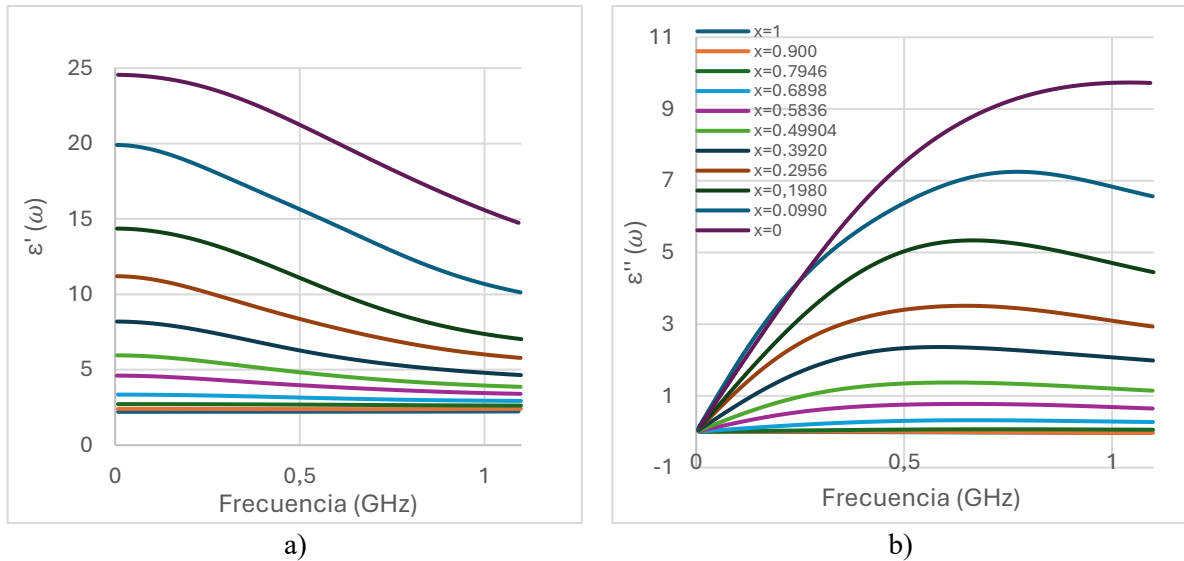


Figura 15. a) Representación gráfica de $\varepsilon'(\omega)$ frente a la frecuencia (0 - 1.1 GHz) para el rango de fracciones del alfa-Pineno, x . b) Representación gráfica de $\varepsilon''(\omega)$ frente a la frecuencia (0 a 1.1 GHz) para el rango de fracciones del alfa-Pineno, x_1 .

6 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

6.1 FUNDAMENTO TEÓRICO

Previo a la discusión de los resultados obtenidos, se presentan los fundamentos teóricos pertinentes para su entendimiento.

6.1.1 Constante dieléctrica y polarización

Un campo eléctrico externo, \mathbf{E}_{ex} , es capaz de interaccionar con las moléculas del medio por la naturaleza electrostática de los elementos que las componen. Es posible la interacción de este con materiales dieléctricos y conductores, no obstante, de distinta forma. El sistema que se estudia en este trabajo tiene comportamiento dieléctrico en todo el rango de concentraciones y, por tanto, la explicación se centra únicamente en la interacción del \mathbf{E}_{ex} con este tipo de materiales.

Un material dieléctrico se caracteriza por su incapacidad de conducir la electricidad y por la presencia de un momento dipolar bajo la acción de un campo eléctrico. En presencia de \mathbf{E}_{ex} las moléculas del material dieléctrico pueden sufrir un proceso de polarización, \mathbf{P} . Este proceso nace de la variación del momento dipolar, $\Delta\mu$, pues se induce una redistribución de las cargas, su expresión viene dada por:

$$\mathbf{P} = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\Delta\mu}{V} \quad (21)$$

A nivel macroscópico, el material dieléctrico en ausencia de \mathbf{E}_{ex} no presenta separación de cargas, con la aplicación de \mathbf{E}_{ex} , el material sigue siendo neutro pero los dipolos se reorientan. La densidad de cargas inicial en el interior del dieléctrico es nula, pero en la superficie aparece una densidad de carga llamada carga de polarización o latente. Esta carga es capaz de modificar el campo eléctrico en su interior o campo interno, \mathbf{E}_i , y la polarización viene dada por la siguiente expresión matemática:

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}_{ex} \quad (22)$$

Donde ε es la permeabilidad del dieléctrico que expresa la capacidad del campo eléctrico de influir en la polarización del material. Este parámetro es constante para \mathbf{E}_{ex} de bajas frecuencias; no obstante, para altas frecuencias cuando la polarización es máxima, ε varía hasta un mínimo.

A nivel microscópico, el campo aplicado sobre una molécula depende de su forma, orientación y polarización entre otros factores, así como de sus moléculas vecinas pues son capaces de interaccionar específicamente con ella. Así, \mathbf{E}_i se expresa matemáticamente como:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E} + \mathbf{E}_s + \mathbf{E}_d \quad (25)$$

- \mathbf{E} : campo originado por moléculas suficientemente alejadas como para considerarlas un continuo.
- \mathbf{E}_s : campo originado por las cargas latentes de la superficie del material.
- \mathbf{E}_d : campo originado por los dipolos, permanentes e inducidos, de las moléculas próximas.

Según la teoría de Lorentz, la expresión matemática para la polarización a nivel microscópico es igual a la correspondiente para el nivel macroscópico (ver Ecuación 22).

La teoría de Lorentz define el campo interno como:

$$\vec{\mathbf{E}}_i = \frac{4\pi(\varepsilon + 2)}{3(\varepsilon - 1)} \mathbf{P} \quad (26)$$

Atendiendo a los elementos constituyentes de la molécula se distinguen distintas fuentes de polarización, explicadas a continuación (ver Figura 16a)).

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_\alpha + \mathbf{P}_\mu \quad (27)$$

Polarización a nivel atómico o polarización dieléctrica por desplazamiento, \mathbf{P}_α . Presente en moléculas polares y apolares, \mathbf{E}_{ex} altera la distribución espacial de los electrones y del núcleo, resultando en la formación de un momento dipolar en dirección al campo. \mathbf{P}_α presenta una oposición por parte del enlace químico, el enlace actúa como fuerza recuperadora disminuyendo la magnitud de la polarización.

El momento dipolar producido, μ , es proporcional a \mathbf{E}_{ex} , y ambos están relacionados mediante la constante de polarizabilidad, α . Ésta expresa la facilidad con la que se deforma la molécula y nos da información sobre las fuerzas moleculares de los enlaces.

$$\mu = \alpha \mathbf{E}_{ex} \quad (28)$$

La polarizabilidad por desplazamiento se relaciona con la permitividad mediante la ecuación de Clausius-Mossotti (Ecuación 29), siendo N el número de moléculas por unidad de volumen.

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (29)$$

Polarización a nivel molecular, o polarización dieléctrica por orientación, \mathbf{P}_μ , está presente en moléculas polares. La molécula tiende a alinearse con \mathbf{E}_{ex} por rotación. La agitación térmica actúa como fuerza destructora de la ordenación interna, y por ello solo una fracción de moléculas se orienta. \mathbf{P}_μ viene dada por:

$$\mathbf{P}_\mu = \frac{\mu^2}{3kT} N \mathbf{E}_i \quad (30)$$

μ : Momento dipolar permanente
 k : Constante de Boltzmann
 T : Temperatura (K)
 N : Número de dipolos por unidad de volumen

\mathbf{P}_μ se da en dos escalas según las partículas afectadas (ver Figura 16 b)): polarización dieléctrica nuclear, \mathbf{P}_α , y polarización electrónica, \mathbf{P}_e , según atañe a los núcleos o a los electrones respectivamente. Ésta última se produce bajo condiciones menos energéticas, pues la baja masa de los electrones supone una menor dificultad de movimiento.

Si bien es cierto que anteriormente se ha mencionado que el efecto de la polarización es directamente proporcional al campo eléctrico externo aplicado, esto sólo es cierto a bajas intensidades de \mathbf{E}_{ex} . A altas intensidades de \mathbf{E}_{ex} todas las moléculas están orientadas, por tanto, la polarización es constante.

Para un campo eléctrico externo alterno, se modifica la intensidad de \mathbf{E}_{ex} así como su dirección de forma regular. Los dipolos moleculares se acomodan a este campo variable mediante variaciones de su momento dipolar inducido y orientación, es decir, alterando su polarización dieléctrica de desplazamiento y orientación. Esta situación se refleja en la Figura 16 a), en los puntos 1 y 5 el campo tiene valor máximo, y por ello el dipolo inducido es máximo. El suceso es análogo para los puntos 3 y 7 donde el valor es máximo, pero de signo contrario. En los puntos 2, 4 y 6 el campo es nulo, y por ello, los dipolos pueden girar libremente y no hay dipolos inducidos.

La deformación de la molécula y la reorientación de los dipolos permanentes requieren cierto tiempo, pues deben vencer fuerzas de inercia y de rozamiento. A altas frecuencias, el tiempo entre los puntos 1

y 3 es muy breve, y antes de la polarización, puede darse la situación propia del punto 5. En este caso, la molécula no puede seguir el campo, y la polarización disminuye hasta anularse. A este fenómeno se le denomina relajación dieléctrica, y ϵ disminuye a un mínimo constante para esas frecuencias y superiores. A bajas frecuencias ϵ no cambia, como se aprecia en el tramo A de la Figura 16 b), y se denomina permitividad estática, ϵ_s .

Los fenómenos de relajación pueden darse para los distintos mecanismos de polarización dieléctrica. El primer mecanismo desactivado corresponde a la polarización dieléctrica por orientación, P_μ , sobre 10^{10} Hz, seguido de la polarización dieléctrica por desplazamiento, P_α . La relajación para la polarización atómica se da a 10^{12} Hz, mientras que para la polarización electrónica se da a 10^{14} Hz. Se han mencionado los valores típicos de relajación, no obstante, varían según el material.

De esta forma, se ha demostrado que la permitividad depende de la polarizabilidad de la molécula, así como de la frecuencia del campo eléctrico, en especial a altas frecuencias de éste. El significado físico de la permitividad corresponde a la capacidad de un medio para polarizarse, o lo que es lo mismo de almacenar energía en presencia de un campo eléctrico.

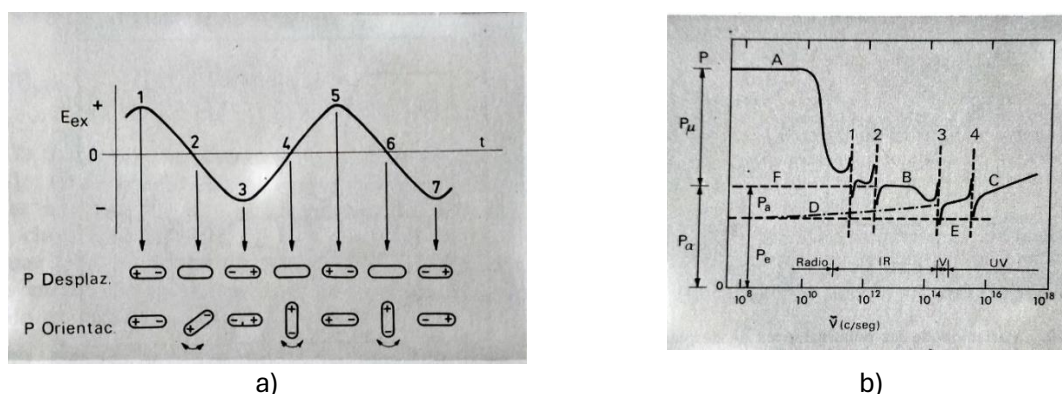


Figura 16. a) Representación de la variación de la polarización por desplazamiento y polarización por orientación para un campo eléctrico de frecuencia variable. b) Representación de la polarización por desplazamiento y polarización por orientación en función de distintas frecuencias del campo eléctrico.

La fuerza de interacción entre cargas puntuales viene descrita por la siguiente expresión:

$$|F| = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (31)$$

Un cambio de medio supone una modificación de ϵ , y con ello de ϵ_r , y a consecuencia de esto la fuerza electrostática entre las cargas y la capacidad de interaccionar intermolecularmente se ven alteradas. Esto demuestra que el medio, en este caso el disolvente, es relevante en las interacciones, y es capaz de modificar los parámetros característicos de las reacciones químicas, tales como la constante de equilibrio y la velocidad de reacción.

6.1.2 Índice de refracción

El índice de refracción, n , se define como la relación entre la velocidad de las ondas electromagnéticas en el vacío, c , y la velocidad en un medio material, v .

$$n = \frac{c}{v} \quad (32)$$

Tanto c como v están relacionadas con ϵ y con la permitividad magnética, μ , a través de las siguientes relaciones:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} ; v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 \mu \mu_0}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon \mu}} \quad (33)$$

| | |
|-----------------|--|
| μ_0 | Permeabilidad magnética en el vacío |
| μ | Permeabilidad magnética en el medio relativa |
| ε_0 | Permeabilidad eléctrica en el vacío |
| ε | Permeabilidad eléctrica en el medio relativa |

De la Ecuación 34 se deduce una nueva definición para n .

$$n = \sqrt{\varepsilon \mu} \quad (34)$$

El cambio de la velocidad de la onda al atravesar un medio se puede asociar a la dispersión producida por interacción electrónica o magnética con las moléculas del medio. Por tanto, el índice de refracción para un líquido refleja las fuerzas existentes en este. Las fuerzas están relacionadas con la formación de dipolos inducidos, y por tanto n sirve como medida indirecta de la polarizabilidad.

Para medios no magnéticos se cumple que $\mu = 1$. Sustituyendo en la Ecuación 34, se deduce la ecuación de Maxwell: $\varepsilon = n^2$. Sustituyendo en la Ecuación de Clausius-Mossotti, Ecuación (28), obtenemos la ecuación de Lorentz-Lorentz (35). Esta ecuación nos permite calcular la polarizabilidad de desplazamiento mediante el índice de refracción:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \quad (35)$$

El índice de refracción asociado a la ecuación de Lorentz-Lorentz es aquel medido en condiciones donde la polarización por desplazamiento sea máxima. Esta condición se da normalmente en el intervalo de frecuencias del IR, pero este intervalo entraña gran dificultad en la medida del índice de refracción pues el tramo es pequeño y además, son frecuentes las absorciones espectrales. Las medidas se realizan en el intervalo del visible, con valores de n experimentales, y se extrapolan para longitudes de onda hacia el infinito. De esta forma, se obtiene la expresión para la polarización eléctrica, n_e .

La contribución de la polarización atómica se estima en un 10% de la polarización electrónica para frecuencias ópticas. Así:

$$\vec{P} = \vec{P}_{atómica} + \vec{P}_{electrónica} = 1.1 \vec{P}_{electrónica} \quad (36)$$

Teniendo en cuenta la Ecuación 37 y la expresión de Lorentz-Lorentz, obtenemos la siguiente expresión:

$$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} = 1.1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (37)$$

n_α Índice de refracción interno, aquel índice medido en el tramo donde la polarización por desplazamiento es máxima

6.1.3 Teoría de Onsager

El modelo de Debye desprecia las interacciones entre moléculas, por lo cual es óptimo para moléculas muy separadas, como ocurre en gases a bajas presiones. Onsager incluye en su teoría las interacciones entre una molécula y las que las rodean a través de un campo de reacción, \mathbf{R} . Este campo contribuye a la polarización por desplazamiento de la molécula, pasando a valer μ . No contribuye, en cambio, a la orientación del dipolo pues ya está orientado en la misma dirección.

La fórmula de Onsager relaciona el momento dipolar, la permitividad, el índice de refracción por polarización interno y la densidad. Mediante la siguiente ecuación:

$$\langle \mu^2 \rangle = \frac{9kTM}{4\pi N_A \rho} \frac{(\epsilon - n_\alpha^2)(2\epsilon + n_\alpha^2)}{\epsilon(n_\alpha^2 + 2)^2} \quad (38)$$

M : Masa molar, donde $M = (1 - x)M_{etanol} + xM_{alfa-Pineno}$
 N_A : Número de Avogadro
 μ : Momento dipolar

6.1.4 Factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich

La teoría de Onsager es un modelo poco detallado y pese a considerar las interacciones intermoleculares, supone una excesiva simplificación de la distribución de cargas y del entorno que rodea a la molécula. La teoría de Kirkwood-Fröhlich, por contra, intenta incorporar los detalles moleculares que rigen la interacción mediante un tratamiento estadístico. Por ello, su aplicación es adecuada para muestras que presenten interacciones intermoleculares, como las líquidas.

La teoría de Kirkwood-Fröhlich considera una molécula en fase vapor que se introduce en un líquido, y de las interacciones de las moléculas del líquido con ésta, deduce un factor de correlación denominado factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich (g), que se define como:

$$\bar{\mu} = g\mu \quad (39)$$

μ : Momento dipolar de la molécula aislada en fase gas
 $\bar{\mu}$: Momento dipolar medio en el líquido

El valor de g corresponde a la unidad cuando el momento dipolar de la molécula en el líquido sea igual al momento dipolar de la molécula aislada. El valor de g es superior a la unidad cuando todos los dipolos se alinean en la misma dirección. Un valor inferior a la unidad se da cuando la orientación de las moléculas en promedio sea contraria.

La expresión de Kirkwood-Fröhlich para mezclas binarias viene dada por:

$$\frac{(\epsilon - n_\alpha^2)(2\epsilon + n_\alpha^2)}{\epsilon(n_\alpha^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N_A \rho g \mu^2}{9kTM} \quad (40)$$

donde, $\mu^2 = (1 - x_1)\mu_{etanol}^2 + x_1\mu_{alfa-Pineno}^2$

6.2 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN EL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

Se procede al análisis de las propiedades de exceso y al factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich. Se muestran a continuación distintos parámetros para los compuestos puros:

Tabla 5. Parámetros de los componentes puros. * Medidas obtenidas en este trabajo. ** Calculado con una base de datos B3LP/6-311G**.

| Compuesto | V_m (cm^3/mol) (298.15 K) | T_{eb} (K) | ΔH_{vap} (Kj/mol) | ϵ (298.15 K) | μ^c (D) (298.15 K) | M (g/mol) |
|-------------|---------------------------------------|-----------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------|--------------|
| Alfa-Pineno | 159.49* | 429.35 [7] | 44.7 [7] | 2.17* | 0.17[14] | 46.068 [7] |
| Etanol | 58.63* | 351.44 [7] | 42.34 [7] | 24.07* | 1.69 [7] | 136.234 [7] |

La entalpía de vaporización molar se define como el calor administrado a presión y temperatura constante a un mol de sustancia para pasar a fase gas. Mientras que la temperatura de ebullición, T_{eb} ,

corresponde a la temperatura a la que se llevaría a cabo ese cambio de fase de líquido a gas a presión constante. El cambio de fase se relaciona con la ruptura de interacciones intermoleculares, la fortaleza de éstos depende del tamaño de la molécula, la geometría y la polarizabilidad. En la Tabla 5, observamos una mayor temperatura de ebullición para el alfa-Pineno que para el etanol; la entalpía de vaporización es también superior para el alfa-Pineno que para el etanol.

La permitividad relativa está relacionada con la susceptibilidad de un medio de interaccionar con un campo electrónico, se observa que ϵ es superior para el etanol que para el alfa-Pineno. El momento dipolar es una medida de la distribución de cargas en la molécula, se observa que el momento dipolar del etanol es superior al del alfa-Pineno.

Existe una gran diferencia en el tamaño de las moléculas, siendo el alfa-Pineno de mayor tamaño y con mayor impedimento estérico por los grupos voluminosos que presenta. En lo que, a la distribución de cargas respecta, observamos que el etanol es más polarizante pues el grupo hidroxilo presenta una gran diferencia de electronegatividades, por lo que es capaz de inducir momentos dipolares en moléculas vecinas.

Resulta notorio el similar valor de entalpía de vaporización de los compuestos pese a sus grandes diferencias en masa. Se encuentra una posible justificación en la existencia de puentes de hidrógeno formados por el -OH del etanol. La presencia de estas interacciones aumenta la cantidad de energía a suministrar respecto a una molécula de tamaño y geometría similar como es el etano, cuya ΔH_{vap} corresponde a 5.16 Kj/mol [7]. Asimismo, se achaca la similitud en la entalpía de vaporización a la incapacidad del alfa-Pineno de asociarse por su impedimento estérico y de formar puentes de hidrógeno ni enlaces intermoleculares de gran fortaleza.

En la Figura 10, se presenta la permitividad de exceso frente a la fracción molar del alfa-Pineno de forma gráfica. Como factores que afectan a la permitividad de exceso podemos mencionar:

- La disminución del efecto de las fuerzas intermoleculares asociada al proceso de mezcla. Dando lugar a la disminución de la polaridad de la mezcla, lo cual implica un efecto negativo sobre la permitividad de exceso.
- La rotura de la asociación y del orden dipolar en el etanol tiene un efecto negativo ya que ambos efectos contribuyen disminuyendo la polaridad de la mezcla.
- La formación de interacciones intramoleculares entre el alfa-Pineno y el etanol. Contribuyen positivamente a la permitividad de exceso a causa de la formación de nuevos asociados.

En la Figura 10 se observan valores de la permitividad de exceso negativos, por tanto, la contribución de los dos primeros factores mencionados es predominante: la rotura de puentes de hidrógeno del etanol y la rotura de asociación especialmente en el etanol.

En la Figura 11, se presenta el volumen molar de exceso, V_m^E , frente al $x_{\alpha\text{-Pineno}}$, los factores identificados que influyen son:

- La rotura de puentes de hidrógeno en el etanol puro y la incapacidad de asociarse al alfa-Pineno dan una contribución positiva al V_m^E , esto se traduce a un aumento del volumen molar de la mezcla respecto a los compuestos puros.
- La formación de interacciones intermoleculares que contribuyan a efectos estructurales de acomodación intersticial, esto se traduce en una disminución del volumen molar de la mezcla respecto a compuestos puros.

En la Figura 11 se observan V_m^E positivos, se asocia a la desaparición de interacciones intermoleculares en la mezcla con respecto a los componentes puros y a la baja presencia del efecto de la acomodación intersticial, tanto por el efecto de la rotura de interacciones intermoleculares del etanol como el impedimento estérico por el alfa-Pineno.

En la Figura 12, se observa el índice de refracción de exceso, n^E , frente a $x_{\alpha\text{-Pineno}}$. El n^E informa sobre la polarizabilidad de las mezclas y con ello de las fuerzas de London. La polarizabilidad arroja información sobre el desplazamiento de los electrones de la nube electrónica en un medio, su aumento contribuye a la formación de dipolos inducidos. Como factores que contribuyan a esa magnitud identificamos:

- La rotura de interacciones por puentes de hidrógeno favoreciendo la formación de dipolos inducidos, se traduce en una contribución positiva.
- La formación de puentes de hidrógeno entre los constituyentes de la mezcla se traduce en una contribución negativa.
- Los efectos estructurales derivados del volumen libre y la acomodación intersticial que suponen una contribución negativa.

En la Figura 12 se observa que los valores del n^E son positivos, por tanto, el primer factor descrito contribuye en mayor medida. La geometría y volumen de la molécula del alfa-Pineno permiten encapsular en su interior moléculas de etanol, y sus sustituyentes impiden la aproximación e interacción mediante puentes de hidrógeno entre moléculas de etanol.

Tal y como se observa en la Figura 10, hay un aumento de ε^E conforme aumenta la temperatura. La idealidad, $Z^E = 0$, se alcanza por tanto para altas temperaturas. Se ilustra la relación a modo de ejemplo en la Figura 17.

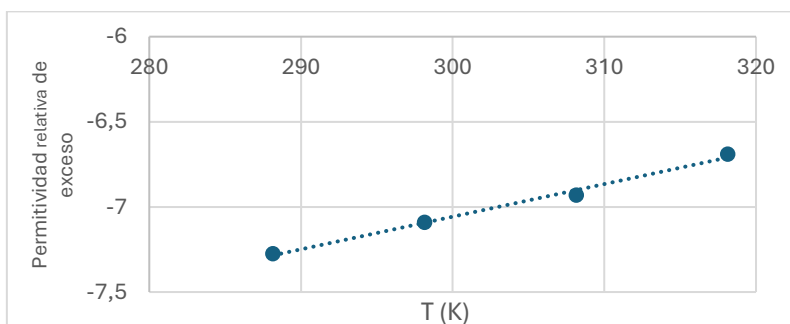


Figura 17. Representación de la ε^E mínima frente a la temperatura, $x_1 = 0.392$.

El efecto de la temperatura para V_m^E , es menos significativo. Un aumento de la temperatura supone la dilatación del líquido pues reduce la asociación cruzada, con un efecto positivo sobre la V_m^E ; y la rotura de enlaces intermoleculares en los compuestos puros, con un efecto negativo. Ambos efectos se oponen y el impacto de la temperatura es pequeño. En la Figura 11 se observa un efecto positivo de V_m^E respecto a la temperatura, por tanto, el primer efecto nombrado asociado a la temperatura es por tanto predominante.

El efecto de la temperatura sobre n^E es poco significativo, Figura 12, puesto que el índice de refracción es una propiedad poco sensible a la temperatura.

A continuación, se procede con el cálculo del factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich (g), éste nos permite conocer el cociente del momento dipolar medio en el líquido y el momento dipolar de la molécula aisladas en fase gas (ver Ecuación 40 y 41). El factor se calcula mediante los datos obtenidos

experimentalmente de la permitividad (Tabla A2), la densidad (Tabla A5), el índice de refracción (Tabla A8) y el momento dipolar (Tabla 5).

Se observa $g > 1$ para todo el rango de composición, $\bar{\mu} > \mu$, lo que indica la presencia de multímeros con μ que tienden a orientarse en promedio en la misma dirección. El factor de Kirkwood-Fröhlich, posee un valor de $g \approx 9$ para el etanol y va disminuyendo a medida que aumenta la fracción de alfa-Pineno hasta llegar a un valor $g \approx 1$ para el alfa-Pineno. A consecuencia del carácter apolar del alfa-Pineno, $\bar{\mu} \approx \mu$. La tendencia de evolución de la mezcla con la adición de alfa-Pineno es descendente, debido a la disminución progresiva del orden local por la destrucción sistemática de multímeros de alto momento dipolar. Estos multímetros se convierten en monómeros u otros compuestos de menor orden, ya que las moléculas de etanol rempazan las de alfa-Pineno.

A continuación, se muestran los valores de las magnitudes empleadas en la Ecuación 41:

| | | | |
|------------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
| k: | $1.38 \cdot 10^{-6}$ Erg/K | $M_{\text{alfa-Pineno}}$: | 136.234 g/mol |
| $\mu_{\text{alfa-Pineno}}$: | 0.17 D | M_{etanol} : | 46.068 g/mol |
| μ_{etanol} : | 1.69 D | N_A : | $6.022 \cdot 10^{-23}$ mol ⁻¹ |

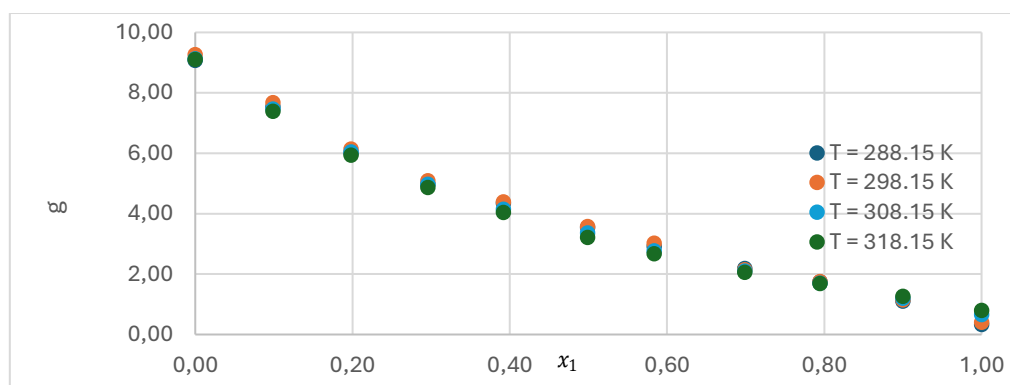


Figura 18. Representación del factor de Kirkwood-Fröhlich frente a la fracción molar de alfa-Pineno x_1 .

6.3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN EL LABORATORIO DE ELECTROMAGNETISMO

En las Figuras 13 y 14, y con más detalle en las Figura 15, se observa que todas las mezclas presentan frecuencias de relajación entre 0.6 y 1.1 GHz. A partir de 4 GHz la constante dieléctrica se muestra ligeramente decreciente, lo que se traduce a la incapacidad práctica de las moléculas de orientarse en la misma dirección del campo.

La parte imaginaria de la permitividad o ϵ'' , nos aporta información sobre la absorción de radiación. Corresponde a la energía absorbida por las moléculas en su proceso de orientación por interacción con moléculas vecinas. Como se aprecia en la Figura 14, el valor de ϵ'' máxima varía para fracción molar.

En la Figura 19 se observa que la absorción máxima decae con el aumento de la fracción molar de alfa pineno, x_1 . Una tendencia similar a esta se observa en la Figura 18 para el factor de correlación Kirkwood-Fröhlich. Esto nos ratifica la interacción entre diferentes dipolos, y cuando estos dejan de seguir el campo. Así, un aumento del etanol en la muestra conduce a un aumento de la $\epsilon''_{\text{máx}}$. La $\epsilon''_{\text{máx}}$ se produce a la frecuencia a la que el dipolo deja de seguir la orientación del campo.

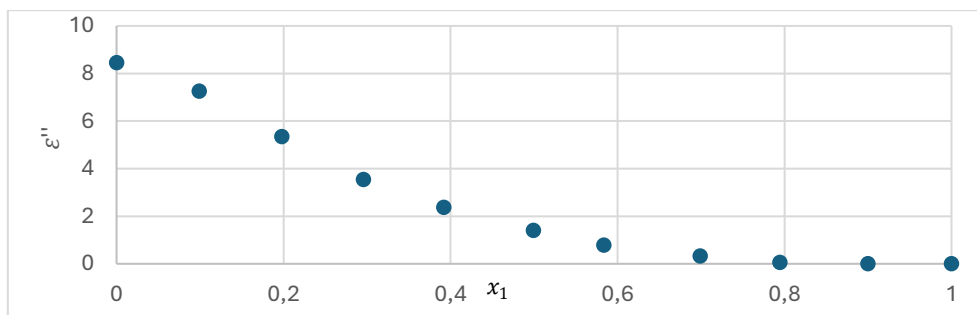


Figura 19. Representación gráfica de $\epsilon''_{m\acute{a}x}$ frente a fracción molar de alfa pineno, x_1 , en las distintas mezclas.

En la Figura 20 se presenta el tiempo de relajación frente a la fracción molar del alfa-Pineno, x_1 . Se observa una forma parabólica, lo que se traduce a que los compuestos puros son capaces de orientarse más rápido frente a un campo externo. La velocidad del etanol es menor que la del alfa-Pineno, puesto que el momento dipolar del etanol es superior. A concentraciones intermedias se produce un gran impedimento estérico por parte de las moléculas de alfa-Pineno que impiden la interacción de la molécula más polar, el etanol respecto al campo. Esto se traduce a la ralentización de la respuesta de la mezcla para orientarse en dirección al campo aplicado. Se observa que la permitividad dieléctrica de exceso era positiva, lo cual es coherente con esta tendencia.

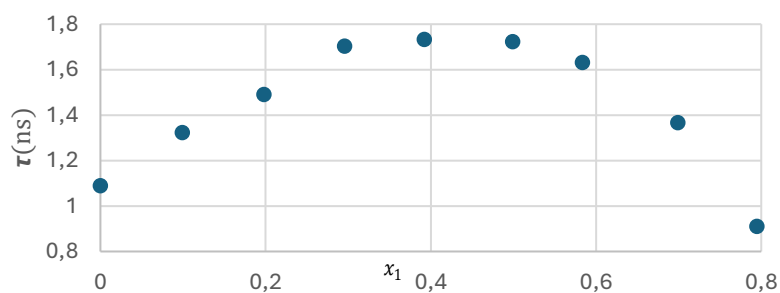


Figura 20. Representación gráfica de τ frente a la fracción molar de alfa-Pineno x_1 .

Tabla 6. Valores de ϵ_s y ϵ_∞ para las mezclas de fracción molar x .

| x alfa pineno | ϵ_{exp} | $\epsilon_{s,TDR}$ | $\epsilon_{\infty,TDR}$ | $\epsilon_{\infty} = \sqrt{n_{exp}}$ |
|-----------------|------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 2.1658 | 2.2127 | 1.5409 | 1.2096 |
| 0.9000 | 2.3525 | 2.4028 | 1.7866 | 1.2083 |
| 0.7946 | 3.0940 | 2.6976 | 1.8953 | 1.2064 |
| 0.6989 | 3.3749 | 3.3133 | 1.9899 | 1.2044 |
| 0.5836 | 4.8086 | 4.60836 | 2.1338 | 1.2013 |
| 0.4990 | 6.1335 | 5.9443 | 2.1849 | 1.1986 |
| 0.3920 | 8.3943 | 8.1755 | 2.4484 | 1.1939 |
| 0.2956 | 10.7176 | 11.0575 | 2.4803 | 1.1890 |
| 0.1980 | 14.0636 | 14.7202 | 2.7161 | 1.1832 |
| 0.0989 | 18.8313 | 19.7569 | 3.1094 | 1.1751 |
| 0 | 24.070 | 24.4725 | 4.7392 | 1.1659 |

La ε_{exp} (298.15 K) corresponde al valor de la permitividad relativa y n_{exp} (298.15 K) al valor del índice de refracción, obtenidos en el Departamento de Química Física. Mediante el programa PCMTDR en TDR (a temperatura ambiente), obtenemos $\varepsilon_{s,TDR}$ la permitividad estática, $\varepsilon_{\infty,TDR}$ la permitividad estática infinita.

Las temperaturas ambientales registradas rondaban los 21°C, ello justifica la diferencia entre los valores. El índice de refracción fue medido para frecuencias ópticas, superiores a la frecuencia máxima medida por el PCMTDR. Debido a la limitación impuesta en el intervalo de medida, se desconoce si a mayores frecuencias existiría una nueva relajación dieléctrica o una disminución de la permitividad relativa causando una relajación iónica.

7 CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo un trabajo multidisciplinar enfocado en la permitividad dieléctrica y su comportamiento para un sistema de mezclas de líquidos en todo el rango de composición.

Fueron caracterizadas sus constante dieléctricas, índices de refracción y densidad a cuatro temperaturas en todo el rango de concentraciones, tras ello se abordó el estudio de sus propiedades de exceso, el ajuste de los mismos a polinomios Redlich-Kister y la obtención del factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich. Llegamos a las siguientes conclusiones:

- El comportamiento de las propiedades en exceso de las mezclas está asociado a los efectos de formación y ruptura de puentes de hidrógeno entre las moléculas componentes.
- Existe una dependencia lineal de la permitividad de exceso con la temperatura, aumentando esta propiedad con el aumento de la temperatura. Para las propiedades de exceso asociadas al índice de refracción y el volumen, la dependencia existente es menos significativa.
- El factor de Kirkwood-Fröhlich disminuye conforme aumenta la fracción molar de alfa-Pineno, pasando de un valor de 9 a 1, lo que se puede explicar por la rotura de la asociación generando monómeros o compuestos de menor orden al aumentar la cantidad de alfa-Pineno en etanol.

La permitividad a temperatura ambiente frente a la frecuencia se caracteriza por la técnica de TDR, obteniendo el tiempo de relajación de cada muestra, y su permitividad estática e infinita para todo el rango de fracciones de la mezcla de alfa-Pineno y etanol. Esta última obtenida también mediante una aproximación basada en la ecuación de Maxwell. Llegamos a las siguientes conclusiones:

- Las muestras poseen un tiempo de relajación entre 0.6 y 1.1 GHz, su permitividad dieléctrica constante se estabilizaba pasados los 4 GHz.
- La parte de la permitividad imaginaria o absorción máxima aumenta conforme la mezcla se enriquece en etanol, tendencia similar para el factor Kirkwood-Fröhlich.
- Sobre el tiempo de relajación se observa un máximo para fracciones intermedias.
- Sobre las permitividades estáticas e infinitas obtenidas por TDR, la permitividad estática presenta comportamiento similar a la obtenida con el dipolómetro y es superior a la permitividad infinita. La permitividad infinita obtenida por TDR es superior a calculada mediante la ecuación de Maxwell para frecuencias ópticas, se observa un comportamiento similar con pequeñas variaciones debido a que la temperatura no está estabilizada.

8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Allenspach, M.; Steuer, C.: α -Pinene: A never-ending story. *Phytochemistry*, **2021**, 190 (112857), 1- 7. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112857>
- [2] Bhat, S.; Fraser, M.: Primary source attribution and analysis of α -pinene photooxidation products in Duke Forest, North Carolina. *Atmospheric Environment*, **2006**, 2007 (41), 2958–2966. <https://doi-org.cuarzo.unizar.es:9443/10.1016/j.atmosenv.2006.12.018>
- [3] Ilic-Pajic, J; Radovic, I.; Grozdanic, N; Stajic.Trosic, J; Kijevcanin,M: Volumetric and thermodynamic properties of binary mixtures of p-cymene with α -pinene, limonene and citral at atmospheric pressure and temperatures up to 323.15 K. *Journal of Molecular Liquids*, **2021**, 344 (117486), 1 – 14. <https://doi-org.cuarzo.unizar.es:9443/10.1016/j.molliq.2021.117486>
- [4] Jain.S; Kumar, S.: Advances and Challenges in Pretreatment Technologies for Bioethanol Production: A Comprehensive Review. *Sustainable Chemistry for Climate Action*, **2024**, 100053. <https://doi-org.cuarzo.unizar.es:9443/10.1016/j.scca.2024.100053>
- [5] Singh.P; Gangwar. P; Kumar. N; Ghosh, S.: Continuous bioethanol production from glucose-rich hydrolysate derived from wheat straw using a unique fed-batch cultivation method in a bioreactor. *Process Safety and Environmental Protection*, **2025**, 193, 74-86. <https://doi-org.cuarzo.unizar.es:9443/10.1016/j.psep.2024.11.047>
- [6] Ayaou.B; Bodson.A; Dehottay.L; Farai.R; Farcy, A; Hendrickx, D; *et al.*: Ethanol Production by catalytic hydration of ethylene. Integrated Project 2019- 2020. https://www.chemeng.uliege.be/upload/docs/application/pdf/2020-06/article_publication_ethanol.pdf 21/11/2024
- [7] Haynes W.M (2014). *Handbook of Chemistry and Physics (95th Edition)*. CRC. <http://webdelprofesor.ula.ve/ciencias/isolda/libros/handbook.pdf>
- [8] Navarro Híjar, Daniel. Comportamiento dieléctrico de mezclas líquidas de carvacrol + alcohol de cadena corta. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Zaragoza. (2020).
- [9] Brandsma Périz, Irene. Comportamiento dieléctrico de mezclas líquidas de Carvacrol + 1 Hexanol. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Zaragoza. Grado en Química. (2021). p.7
- [10] Onsager, L. (1936). Electric Moments of Molecules in Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 58(8), 1486–1493. <https://doi.org/10.1021/ja01299a050>
- [11] Díaz Peña, M.; Roig Muntaner, A. (1972). Capítulo 6: Métodos eléctricos y magnéticos. *Química Física*. Editorial Alhambra. Volumen I.
- [12] Cabeza Guillén, Jesús Miguel. (2000). Puesta a punto de diversos métodos de caracterización de medios dieléctricos y magnéticos en microondas. Universidad de Zaragoza. Departamento de Física Aplicada. Área de Electromagnetismo.
- [13] Frohlich, H. (1949). *Theory of Dielectrics*. Oxford University Press
- [14] Gallardo Jiménez, M. A. (2023). Cálculos realizados con Gaussian base de datos B3LYP/6 311G**. Departamento de Química Física, Universidad de Zaragoza.

LISTADO DE ANEXOS

ANEXO 1. EXPRESIÓN MATEMÁTICA DE LA DENSIDAD

La expresión matemática para la densidad de la muestra líquida introducida es:

$$\rho = \left(\frac{k}{4\pi^2 V} \right) \tau^2 \frac{M}{V}$$

ρ : densidad

V: volumen

M: masa

τ : periodo de oscilación k: Constante del resorte

Agrupando términos constantes, se obtiene:

$$\rho = A \cdot Q^2 \cdot f_1 - B + f_2$$

A, B: constantes de calibrado

Q: cociente entre el periodo de oscilación del tubo en U y el período de oscilación del oscilador de referencia

f_1, f_2 : términos de corrección de la temperatura, la viscosidad y la no linealidad.

ANEXO 2. PERMITIVIDADES DIELECTRICAS ESTÁTICAS RELATIVAS.

| x alfa-Pineno | Célula | Rango | ϵ (288,15 K) | ϵ (298,15 K) | ϵ (308,15 K) | ϵ (318,15 K) |
|-----------------|----------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1.0000 | DFL-2 | M1 | 2.2886 | 2.1658 | 2.1601 | 2.1454 |
| 0.9000 | DFL-2 | M1 | 2.3671 | 2.3525 | 2.3395 | 2.3248 |
| 0.7946 | DFL-2 | M1 | 3.1793 | 3.0940 | 3.0217 | 2.9534 |
| 0.6989 | DFL-2 | M1 | 3.4809 | 3.3749 | 3.2748 | 3.1775 |
| 0.5836 | DFL-2 | M1 | 4.8524 | 4.6306 | 4.4150 | 4.1951 |
| 0.49904 | DFL-2 | M1 | 6.3319 | 5.9713 | 5.6550 | 5.2904 |
| 0.3920 | MFL-2/MS | M1 | 8.6758 | 8.1771 | 7.6783 | 7.2213 |
| 0.2956 | MFL-2/MS | M1 | 11.4241 | 10.7176 | 10.0564 | 9.4492 |
| 0.1980 | MFL-2/MS | M1 | 14.9724 | 14.0636 | 13.2374 | 12.4404 |
| 0.0990 | MFL-2/MS | M1 | 19.6381 | 18.5867 | 17.6606 | 16.5641 |
| 0.0000 | MFL-2/MS | M1 | 24.7598 | 24.0707 | 22.6357 | 21.4965 |

Tabla A2.1. Permitividades relativas experimentales en pF de las mezclas alfa-Pineno (x) + etanol (1-x).

| x alfa-Pineno | Célula | Rango | ϵ (288,15 K) | ϵ (298,15 K) | ϵ (308,15 K) | ϵ (318,15 K) |
|-----------------|----------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1.0000 | DFL-2 | M1 | 2.2886 | 2.1658 | 2.1601 | 2.1454 |
| 0.9000 | DFL-2 | M1 | 2.3671 | 2.3525 | 2.3395 | 2.3248 |
| 0.7946 | DFL-2 | M1 | 3.1793 | 3.0940 | 3.0217 | 2.9534 |
| 0.6989 | DFL-2 | M1 | 3.4809 | 3.3749 | 3.2748 | 3.1775 |
| 0.5836 | DFL-2 | M1 | 4.8524 | 4.8086 | 4.4150 | 4.1951 |
| 0.49904 | DFL-2 | M1 | 6.3319 | 6.1335 | 5.6550 | 5.2904 |
| 0.3920 | MFL-2/MS | M1 | 8.6758 | 8.3943 | 7.6783 | 7.2213 |
| 0.2956 | MFL-2/MS | M1 | 10.9637 | 10.7176 | 10.0564 | 9.4493 |
| 0.1980 | MFL-2/MS | M1 | 14.4179 | 14.0636 | 13.2374 | 12.4404 |
| 0.0990 | MFL-2/MS | M1 | 19.3913 | 18.8313 | 17.4812 | 16.5263 |
| 0.0000 | MFL-2/MS | M1 | 24.7598 | 24.0707 | 22.6357 | 21.4965 |

Tabla A2.2. Permitividades relativas en pF correlacionadas de las mezclas alfa-Pineno (x) + etanol (1-x)

| x alfa-Pineno | ϵ^E (288.15 K) | ϵ^E (298.15 K) | ϵ^E (308.15 K) | ϵ^E (318.15 K) |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.9000 | -2.1695 | -2.0047 | -1.8690 | -1.7564 |
| 0.7946 | -3.7257 | -3.5718 | -3.3449 | -3.1674 |
| 0.6989 | -5.5728 | -5.3856 | -5.0497 | -4.7937 |
| 0.5836 | -6.7933 | -6.4785 | -6.2712 | -6.0081 |
| 0.49904 | -7.2138 | -7.0058 | -6.7625 | -6.5491 |
| 0.3920 | -7.2760 | -7.0905 | -6.9317 | -6.6903 |
| 0.2956 | -7.1545 | -6.8790 | -6.5276 | -6.3279 |
| 0.1980 | -5.8934 | -5.6708 | -5.3449 | -5.2253 |
| 0.0990 | -3.1459 | -3.0729 | -3.1293 | -3.0562 |
| 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |

Tabla A2. 3. Permitividades en exceso en pF calculadas a partir de los datos de las permitividad experimental y correlacionados de las mezclas alfa pineno (x) + etanol (1-x).

ANEXO 3. ÍNDICE DE REFRACCIÓN.

| x alfa-Pineno | n (288,15 K) | n (298,15 K) | n (308,15 K) | n (318,15 K) |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1.0000 | 1.4678 | 1.4632 | 1.4587 | 1.4539 |
| 0.9000 | 1.4645 | 1.4601 | 1.4559 | 1.4512 |
| 0.7946 | 1.4593 | 1.4555 | 1.4517 | 1.4476 |
| 0.6989 | 1.4538 | 1.4506 | 1.4469 | 1.4430 |
| 0.5836 | 1.4467 | 1.4431 | 1.4396 | 1.4353 |
| 0.49904 | 1.4402 | 1.4367 | 1.4328 | 1.4282 |
| 0.3920 | 1.4293 | 1.4255 | 1.4221 | 1.4177 |
| 0.2956 | 1.4170 | 1.4137 | 1.410 | 1.4056 |
| 0.1980 | 1.4035 | 1.4000 | 1.3961 | 1.3915 |
| 0.0990 | 1.3844 | 1.3809 | 1.3771 | 1.3723 |
| 0.0000 | 1.363 | 1.3594 | 1.3551 | 1.3501 |

Tabla A3.1. Índices de refracción experimentales de las mezclas alfa-Pineno (x) + etanol ($1-x$).

| x alfa-Pineno | n^E (288,15 K) | n^E (298,15 K) | n^E (308,15 K) | n^E (318,15 K) |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.9000 | 0.0072 | 0.0073 | 0.0076 | 0.0077 |
| 0.7946 | 0.013 | 0.01366 | 0.0143 | 0.015 |
| 0.6989 | 0.0176 | 0.0186 | 0.0194 | 0.0203 |
| 0.5836 | 0.0225 | 0.02314 | 0.0241 | 0.0246 |
| 0.49904 | 0.02488 | 0.0255 | 0.0260 | 0.0263 |
| 0.3920 | 0.0252 | 0.0255 | 0.0264 | 0.0269 |
| 0.2956 | 0.023 | 0.0235 | 0.0243 | 0.0248 |
| 0.1980 | 0.01978 | 0.0201 | 0.0205 | 0.0208 |
| 0.0990 | 0.011 | 0.0113 | 0.0117 | 0.0119 |
| 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |

Tabla A3.2. Índices de refracción de exceso calculados a partir de los índices de refracción experimentales para la mezcla alfa-Pineno (x) + etanol ($1-x$).

ANEXO 4. DENSIDADES Y VOLÚMENES MOLARES DE EXCESO.

| x alfa-Pineno | ρ (288,15 K) | ρ (298,15 K) | ρ (308,15 K) | ρ (318,15 K) |
|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1.0000 | 0.8625 | 0.8542 | 0.8460 | 0.8376 |
| 0.9000 | 0.8584 | 0.8502 | 0.8417 | 0.8330 |
| 0.7946 | 0.8554 | 0.8467 | 0.8381 | 0.8294 |
| 0.6989 | 0.8514 | 0.8428 | 0.8342 | 0.8254 |
| 0.5836 | 0.8463 | 0.8377 | 0.8290 | 0.8201 |
| 0.49904 | 0.8419 | 0.8332 | 0.8244 | 0.8155 |
| 0.3920 | 0.8353 | 0.8267 | 0.8178 | 0.8089 |
| 0.2956 | 0.8281 | 0.8195 | 0.8107 | 0.8017 |
| 0.1980 | 0.8193 | 0.8106 | 0.8018 | 0.7929 |
| 0.0990 | 0.8083 | 0.7996 | 0.7908 | 0.7819 |
| 0.0000 | 0.7943 | 0.7857 | 0.7776 | 0.7681 |

Tabla A4.1. Densidades experimentales g/cm^3 de las mezclas alfa-Pineno (x) + etanol ($1-x$).

| x alfa-Pineno | ρ (288,15 K) | ρ (298,15 K) | ρ (308,15 K) | ρ (318,15 K) |
|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1.0000 | 0.8625 | 0.8542 | 0.8459 | 0.8376 |
| 0.9000 | 0.8576 | 0.8492 | 0.8404 | 0.8315 |
| 0.7946 | 0.8542 | 0.8451 | 0.8362 | 0.8272 |
| 0.6989 | 0.8496 | 0.8407 | 0.8318 | 0.8228 |
| 0.5836 | 0.8442 | 0.8354 | 0.8262 | 0.8171 |
| 0.49904 | 0.8396 | 0.8307 | 0.8214 | 0.8122 |
| 0.3920 | 0.8329 | 0.8240 | 0.8146 | 0.8055 |
| 0.2956 | 0.8256 | 0.8167 | 0.8074 | 0.7981 |
| 0.1980 | 0.8169 | 0.8081 | 0.7986 | 0.7893 |
| 0.0990 | 0.8065 | 0.7978 | 0.7885 | 0.7792 |
| 0.0000 | 0.7943 | 0.7857 | 0.7776 | 0.7681 |

Tabla A4. 2. Densidades correlacionadas g/cm^3 de las mezclas alfa-Pineno (x) + etanol ($1-x$).

| x alfa-Pineno | V_m^E (288,15 K) | V_m^E (298,15 K) | V_m^E (308,15 K) | V_m^E (318,15 K) |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.9000 | 0.1267 | 0.1767 | 0.2267 | 0.2767 |
| 0.7946 | 0.1927 | 0.2574 | 0.3187 | 0.3707 |
| 0.6989 | 0.2678 | 0.3126 | 0.3694 | 0.4218 |
| 0.5836 | 0.2909 | 0.3224 | 0.3970 | 0.4436 |
| 0.49904 | 0.2886 | 0.3323 | 0.4107 | 0.4495 |
| 0.3920 | 0.2863 | 0.3183 | 0.3976 | 0.4296 |
| 0.2956 | 0.2761 | 0.3076 | 0.3681 | 0.4142 |
| 0.1980 | 0.2316 | 0.2533 | 0.3224 | 0.3678 |
| 0.0990 | 0.1524 | 0.1637 | 0.2183 | 0.25131 |
| 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |

Tabla A4.3. Volúmenes molares de exceso en cm^3/mol para las mezclas de alfa-Pineno (x) + etanol ($1-x$) calculadas a partir de los datos correlacionados.

ANEXO 5. POLINOMIOS DE AJUSTE DE REDLICH-KISTER.

| $Q_{calc}(\epsilon^E)$ | | | | |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|
| x alfa-Pineno | 288.15K | 298.15K | 308.15K | 318.15K |
| 1.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.9000 | -2.0516 | -1.9326 | -1.7803 | -1.6687 |
| 0.7946 | -3.9529 | -3.7651 | -3.5347 | -3.3431 |
| 0.6989 | -5.4026 | -5.1831 | -4.9254 | -4.6906 |
| 0.5836 | -6.7167 | -6.4801 | -6.2165 | -5.9618 |
| 0.49904 | -7.3054 | -7.0643 | -6.804 | -6.5539 |
| 0.3920 | -7.483 | -7.2439 | -6.9918 | -6.7673 |
| 0.2956 | -6.9796 | -6.7532 | -6.5156 | -6.3299 |
| 0.1980 | -5.6894 | -5.4959 | -5.2907 | -5.1569 |
| 0.0990 | -3.4173 | -3.2925 | -3.1575 | -3.0867 |
| 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |

Tabla A5.1.- Valores de ϵ^E (pF) calculadas con el polinomio de ajuste de Redlich-Kister con los coeficientes de la Tabla A4 -2 para las mezclas alfa- Pineno (x) y etanol (1-x.)

| Temperatura | Coeficientes | Valor | σ |
|-------------|--------------|----------|----------|
| 288.15K | A1 | -29.2029 | 0.2227 |
| | A2 | -9.7042 | |
| | A3 | -2.1057 | |
| 298.15K | A1 | -28.2388 | 0.18490 |
| | A2 | -9.6566 | |
| | A3 | -1.4869 | |
| 308.15K | A1 | -27.1973 | 0.1092 |
| | A2 | -9.7694 | |
| | A3 | -0.6120 | |
| 318.15K | A1 | -26.1964 | 0.1024 |
| | A2 | -10.0475 | |
| | A3 | -0.5865 | |

Tabla A5.2. Valores de los coeficientes de los polinomios de Redlich-Kister correspondiente a la permitividad relativa (pF) de exceso para las mezclas alfa-Pineno (x) y etanol (1-x).

| $Q_{calc}(n^E)$ | | | | |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|
| x alfa-Pineno | 288.15K | 298.15K | 308.15K | 318.15K |
| 1.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 0.9000 | 0.0067 | 0.0072 | 0.0075 | 0.0079 |
| 0.7946 | 0.0131 | 0.0138 | 0.0144 | 0.0149 |
| 0.6989 | 0.018 | 0.0187 | 0.0194 | 0.0201 |
| 0.5836 | 0.0225 | 0.0232 | 0.024 | 0.0246 |
| 0.4990 | 0.0245 | 0.0251 | 0.0259 | 0.0265 |
| 0.3920 | 0.0252 | 0.0257 | 0.0264 | 0.0269 |
| 0.2956 | 0.0235 | 0.0239 | 0.0246 | 0.025 |
| 0.1980 | 0.0191 | 0.0195 | 0.02 | 0.0203 |
| 0.0990 | 0.0115 | 0.0117 | 0.012 | 0.0122 |
| 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |

Tabla A5.3. Valores n^E calculados con el polinomio de ajuste de Redlich-Kister con los coeficientes de la Tabla A4 - 5 para las mezclas alfa-Pineno (x) + etanol (1-x).

| Temperatura | Coefficientes | Valor | σ |
|-------------|---------------|---------|----------|
| 288.15K | A1 | 0.09803 | 0.0005 |
| | A2 | 0.03365 | |
| | A3 | 0.00598 | |
| 298.15K | A1 | 0.10046 | 0.0004 |
| | A2 | 0.03196 | |
| | A3 | 0.00753 | |
| 308.15K | A1 | 0.10365 | 0.0003 |
| | A2 | 0.03179 | |
| | A3 | 0.00862 | |
| 318.15K | A1 | 0.10588 | 0.0003 |
| | A2 | 0.03034 | |
| | A3 | 0.01031 | |

Tabla A5.4. Valores de los coeficientes de Redlich-Kister para los valores de índice de refracción de exceso para las mezclas de alfa-Pineno (x) + etanol (1-x).

| $Q_{calc}(V_m^E)$ | | | | |
|-------------------|---------|---------|---------|---------|
| x alfa-Pineno | 288.15K | 298.15K | 308.15K | 318.15K |
| 1.0000 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0.9000 | 0.1262 | 0.1697 | 0.2125 | 0.2574 |
| 0.7946 | 0.2082 | 0.2658 | 0.3282 | 0.3855 |
| 0.6989 | 0.253 | 0.3075 | 0.3759 | 0.4287 |
| 0.5836 | 0.2834 | 0.3265 | 0.3967 | 0.4394 |
| 0.4990 | 0.294 | 0.3289 | 0.4002 | 0.4382 |
| 0.3920 | 0.2937 | 0.3218 | 0.3956 | 0.4335 |
| 0.2956 | 0.2759 | 0.3017 | 0.3762 | 0.4182 |
| 0.1980 | 0.2317 | 0.2563 | 0.325 | 0.3695 |
| 0.0990 | 0.1459 | 0.1648 | 0.2125 | 0.2477 |
| 0.0000 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabla A5.5. Valores del volumen molar de exceso V_m^E en cm^3/mol , calculadas con el polinomio de ajuste de Redlich-Kister con los coeficientes de la Tabla A4 - 6 para las mezclas de alfa-Pineno (x) + etanol (1-x).

| Temperatura | Coefficientes | Valor | σ |
|-------------|---------------|---------|----------|
| 288.15K | A1 | 1.1758 | 0.01034 |
| | A2 | 0.1460 | |
| | A3 | 0.5349 | |
| 298.15K | A1 | 1.3158 | 0.0062 |
| | A2 | -0.0245 | |
| | A3 | 0.8596 | |
| 308.15K | A1 | 1.6009 | 0.0096 |
| | A2 | 0.0126 | |
| | A3 | 1.2021 | |
| 318.15K | A1 | 1.7528 | 0.0118 |
| | A2 | -0.0536 | |
| | A3 | 1.6624 | |

Tabla A5 .1. Valores de los coeficientes de Redlich-Kister para los valores de volumen molar de exceso V_m^E en cm^3/mol para las mezclas alfa-Pineno (x) + etanol (1-x).

ANEXO 6. FACTORES DE CORRELACIÓN DE KIRKWOOD-FRÖHLICH.

| x alfa-Pineno | n_{α}^2 | | | |
|-----------------|----------------|---------|---------|---------|
| | 288.15K | 298.15K | 308.15K | 318.15K |
| 1.0000 | 2.1545 | 2.1410 | 2.1278 | 2.1140 |
| 0.9000 | 2.1449 | 2.1318 | 2.1198 | 2.1061 |
| 0.7946 | 2.1295 | 2.1185 | 2.1074 | 2.0956 |
| 0.6989 | 2.1136 | 2.1042 | 2.0937 | 2.0823 |
| 0.5836 | 2.0929 | 2.0825 | 2.0725 | 2.0601 |
| 0.4990 | 2.0742 | 2.0640 | 2.0529 | 2.0398 |
| 0.3920 | 2.0429 | 2.0321 | 2.0223 | 2.0099 |
| 0.2956 | 2.0079 | 1.9982 | 1.9882 | 1.9757 |
| 0.1980 | 1.9699 | 1.9600 | 1.9491 | 1.9362 |
| 0.0990 | 1.9165 | 1.9070 | 1.8963 | 1.8831 |
| 0.0000 | 1.8578 | 1.8478 | 1.8363 | 1.8228 |

Tabla A6.1. Valor de n_{α}^2 para la mezcla alfa-Pineno (x) + etanol ($1-x$).

| x alfa-Pineno | g | | | |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|
| | 288.15K | 298.15K | 308.15K | 318.15K |
| 1.0000 | 0.3311 | 0.4077 | 0.6583 | 0.7933 |
| 0.9000 | 1.1013 | 1.1502 | 1.2030 | 1.2576 |
| 0.7946 | 1.7338 | 1.7538 | 1.6968 | 1.6875 |
| 0.6989 | 2.1807 | 2.1420 | 2.1032 | 2.0594 |
| 0.5836 | 2.9112 | 3.024 | 2.770 | 2.6753 |
| 0.4990 | 3.5380 | 3.5678 | 3.3568 | 3.2136 |
| 0.3920 | 4.3427 | 4.3924 | 4.1415 | 4.0355 |
| 0.2956 | 4.9656 | 5.0889 | 4.9731 | 4.8666 |
| 0.1980 | 5.9967 | 6.1374 | 6.0413 | 5.9345 |
| 0.0990 | 7.5337 | 7.6782 | 7.4600 | 7.3918 |
| 0.0000 | 9.0726 | 9.2640 | 9.1284 | 9.1053 |

Tabla A6. 2. Factor de correlación, g , de las mezclas alfa-Pineno (x) + etanol ($1-x$).

ANEXO 7. MEDIDAS EN TDR.

| x alfa-Pineno | f (GHz) | ϵ' | ϵ'' | τ (ns) |
|------------------------|-----------|-------------|--------------|-------------|
| 1.0000 | 0.2962 | 2.2128 | 0.0041 | 3.3761 |
| 0.9000 | 3.8551 | 2.4028 | 0.0057 | 0.2594 |
| 0.7946 | 1.0978 | 2.6976 | 0.0555 | 0.9109 |
| 0.6989 | 0.7311 | 3.3133 | 0.3234 | 1.3678 |
| 0.5836 | 0.6130 | 4.6084 | 0.7896 | 1.6313 |
| 0.4990 | 0.5802 | 5.9443 | 1.4002 | 1.7237 |
| 0.3920 | 0.5770 | 8.1755 | 2.3768 | 1.7330 |
| 0.2956 | 0.5867 | 11.0575 | 3.5372 | 1.7044 |
| 0.1980 | 0.6709 | 14.7202 | 5.3504 | 1.4906 |
| 0.0990 | 0.7554 | 19.7569 | 7.2629 | 1.3237 |
| 0.0000 | 1.0895 | 24.4725 | 8.45114 | 0.91782 |

Tabla A7.1. Valores de ϵ' y ϵ'' , y de frecuencia f y τ (ns) cuando ϵ'' es máxima, por combinación de las ventanas temporales óptimas.