



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Comportamiento dieléctrico de mezclas líquidas de
carvacrol + alcohol de cadena corta.

Dielectric behavior of liquid mixtures carvacrol +
short chain alkanol.

Autor

Daniel Navarro Híjar

Director

Pascual Pérez Pérez

Facultad de Ciencias / Departamento de Química Física
Grado en Química
2020

Índice

Resumen/Abstract	
1. Introducción.....	1
2. Objetivos y planteamiento del trabajo.....	2
3. Parte experimental	3
3.1 Líquidos	3
3.2 Medida de la constante dieléctrica	3
3.3 Medida del índice de refracción	6
3.4 Determinación de densidades.....	6
4. Tratamiento de los resultados experimentales.....	7
5. Fundamentos teóricos	9
5.1 Constante dieléctrica y polarizabilidad	9
5.1.1 Ecuación de Debye	10
5.1.2 Ecuación de Onsager.....	12
5.2 Índice de refracción	12
5.3 Factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich.....	13
6. Resultados y discusión	15
7. Conclusiones	21
8. Bibliografía.....	22
9. Anexos	23

Resumen/Abstract

El Carvacrol $C_{10}H_{14}O$ es un monoterpenoide fenólico que se encuentra en los aceites esenciales de diversas plantas, entre las que destaca el orégano y el tomillo. Desde el punto de vista de su posible extracción con CO_2 supercrítico y de la miscibilidad de dichos extractos, es fundamental conocer el comportamiento dieléctrico de mezclas líquidas de Carvacrol con un segundo componente que, en el presente Trabajo de Fin de Grado, serán dos alcoholes de cadena corta: Etanol y 1-Propanol.

Desde un punto de vista teórico, en este tipo de mezclas se van a producir roturas y formaciones de uniones por puentes de hidrógeno de manera que se intentarán relacionar los resultados del comportamiento dieléctrico con el orden local a nivel microscópico.

Todo ello se llevará a cabo con la determinación de la permitividad dieléctrica, el índice de refracción y la densidad de las mezclas binarias Carvacrol + Etanol y Carvacrol + 1-Propanol a cuatro temperaturas, cubriendo todo el intervalo de composición para posteriormente calcular el factor de correlación de Kirkwood-Frölich e interpretar los resultados obtenidos.

Carvacrol $C_{10}H_{14}O$ is a phenolic monoterpenoid found in the essential oils of various plants, including oregano and thyme. From the point of view of its possible extraction with supercritical CO_2 and the miscibility of these extracts, it is essential to know the dielectric behavior of liquid mixtures of Carvacrol with a second component which, in this End of Grade Project, will be two short chain alcohols: Ethanol and 1-Propanol.

From a theoretical point of view, in this type of mixtures, breakage and formation of hydrogen bridges will occur, so we will try to relate the results of the dielectric behavior with the local order at a microscopic level.

All this will be carried out by determining the dielectric permittivity, refractive index and density of the binary mixtures Carvacrol + Ethanol and Carvacrol + 1-Propanol at four temperatures, covering the whole composition range in order to later calculate the Kirkwood-Frölich correlation factor and interpret the results obtained.

1. Introducción

En este trabajo de fin de grado (TFG) se estudia el comportamiento de mezclas líquidas de Carvacrol, con dos alcoholes de cadena corta (el Etanol y el 1-Propanol) a diferentes concentraciones, a partir de medidas de la permitividad eléctrica (también llamada constante dieléctrica), índice de refracción y densidad, tanto de los compuestos puros como de sus mezclas a diferentes temperaturas.

A partir de los valores de densidad se calculan los volúmenes molares en exceso de todas las mezclas y a partir de los valores de permitividad eléctrica e índice de refracción se calculan sus respectivas magnitudes de exceso.

Posteriormente se correlacionan las magnitudes en exceso utilizando la ecuación polinomial de Redlich-Kister y se calcula el factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich con el fin de inferir las relaciones existentes entre el comportamiento macroscópico de estas mezclas binarias y las interacciones moleculares presentes en las mismas, así como su dependencia con la concentración y la temperatura.

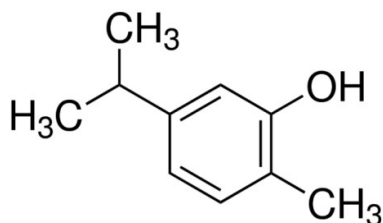


Figura 1.1. Estructura química del carvacrol $C_6H_3CH_3(OH)(C_3H_7)$

El Carvacrol (figura 1.1) es un fenol monoterpenoide (terpeno de 10 carbonos) derivado del cimeno. Está presente en algunos aceites esenciales como el del tomillo y orégano. Es utilizado como aditivo alimenticio ya que es un buen inhibidor del crecimiento bacteriano¹. Su extracción puede realizarse con CO₂ supercrítico² a partir de sus fuentes naturales.

Desde el punto de vista de su posible extracción con CO₂ supercrítico y de la miscibilidad de dichos extractos, es fundamental conocer el comportamiento dieléctrico de mezclas líquidas de Carvacrol con un segundo componente que, en nuestro caso, son dos alcoholes de cadena corta, el Etanol y el 1-Propanol.

Los alcoholes utilizados como disolventes, así como también el Carvacrol, se caracterizan por poseer un grupo hidroxilo el cual no sólo crea un momento dipolar en las moléculas, sino que también permite la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares. Por tanto resulta evidente que las asociaciones intermoleculares juegan un papel fundamental en el comportamiento macroscópico, tanto del Carvacrol, del Etanol y del 1-Propanol como de sus mezclas.

Las geometrías de los alcoholes utilizados y del Carvacrol se muestran en la siguiente figura, donde se puede observar la dirección del momento dipolar de estas moléculas calculado teóricamente utilizando el programa DS ViewerPro 6.0.



Carvacrol (5-Isopropil-2-metilfenol)

1-Propanol

Etanol

Figura 1.2. Estructuras y momentos dipolares de los disolventes y soluto utilizados.

2. Objetivos y planteamiento del trabajo.

Teniendo en cuenta que el estudio de las interacciones intermoleculares de mezclas de compuestos polares que presentan puentes de hidrógeno intermoleculares resulta interesante desde el punto de vista científico y formativo, nos hemos planteado los siguientes objetivos para el presente trabajo de fin de grado:

- Determinar experimentalmente la permitividad dieléctrica, el índice de refracción y la densidad del carvacrol, el 1-propanol y el etanol y de mezclas binarias de carvacrol / 1-propanol y de carvacrol / etanol a 15°C, 25°C, 35°C y 45°C a diferentes concentraciones, cubriendo todo el intervalo de composición para cada mezcla binaria.
- Calcular el volumen molar en exceso, la permitividad molar en exceso y el índice de refracción en exceso a partir de los datos experimentales.
- Ajuste de estas magnitudes en exceso a la ecuación de Redlich-Kister y representación gráfica de las mismas.
- Calcular el factor de correlación de Kirkwood-Fröhlichen en función de la fracción molar del carvacrol para los componentes puros y sus mezclas binarias, representar gráficamente estos resultados e interpretarlos.
- Realizar los cálculos y representaciones gráficas utilizando los programas Excel y OriginPro.

3. Parte experimental.

3.1. Líquidos

Se prepararon disoluciones de Etanol + (x) Carvacrol y de 1-Propanol + (x) Carvacrol a nueve concentraciones diferentes entre $x_{\text{Carvacrol}}=0,1$ y $x_{\text{Carvacrol}}=0,9$.

Los productos utilizados fueron:

- Carvacrol, SAFC, Kosher (pureza ≥ 98 %, densidad = 0,976 g/ml, M= 150,22 g/mol).
- 1-Propanol, SIGMA, Aldrich (pureza $\geq 99,5$ %, densidad = 0,804 g/ml, M= 60,09 g/mol).
- Etanol, SeccoSolv (pureza $\geq 99,9$ %, densidad = 0,790 g/ml, M= 46,07 g/mol).

Dado que tanto el Carvacrol como los alcoholes utilizados son compuestos líquidos a temperatura ambiente, la preparación de las mezclas se realizó por pesada de volúmenes líquidos en una balanza Satorius tipo 2442 con una pesada máxima de 200 gramos y una precisión de $\pm 0,1$ mg garantizando la ausencia de trazas de agua pues esta afecta las lecturas posteriores.

3.2. Medida de la constante dieléctrica.

La permitividad eléctrica relativa (ϵ_r) se define como:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3.2.1)$$

donde:

ϵ : constante dieléctrica absoluta del material.

ϵ_0 : constante dieléctrica en el vacío.

La permitividad eléctrica relativa (ϵ_r) se puede calcular a partir de las lecturas de la capacidad de un condensador (utilizando corriente alterna para evitar la polarización de los electrodos) de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \approx \epsilon_r \quad (3.2.2)$$

donde:

C: capacidad del condensador con un líquido de permitividad ϵ como dieléctrico.

C_0 : capacidad del condensador en el vacío (\approx aire).

ϵ_r : permitividad eléctrica de referencia.

ϵ_0 : constante dieléctrica en el vacío ($\epsilon_0 \approx 1 \Rightarrow \epsilon_r = \epsilon$).

Para calcular la permitividad eléctrica estática debe utilizarse una frecuencia inferior al valor en el que empieza la relajación. El tiempo de relajación (τ) es el tiempo característico que tarda un dipolo en alinearse con el campo eléctrico aplicado E.

Uno de los métodos que permiten la medida de la capacidad de un condensador es el método del batido heterodino el cual se representa esquemáticamente en la siguiente figura. El mismo consta de un oscilador de frecuencia fija $\bar{\nu}_0$ muy estable y otro del tipo L-C, que consta de una inductancia L y dos condensadores, éstos son, la célula de medida C y un condensador patrón variable C_p .

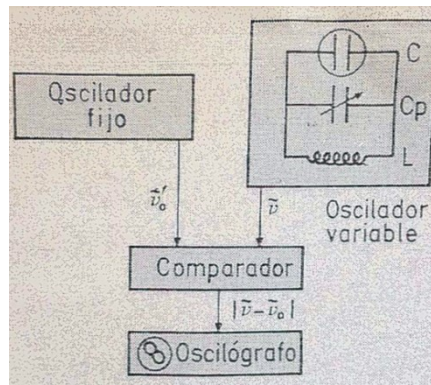


Figura 3.2.1. Batido heterodino³

La frecuencia de este circuito vale aproximadamente:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2} \pi \sqrt{LC_t} \quad (3.2.3)$$

donde:

$$C_t = C + C_p \quad (3.2.4)$$

ya que ambos condensadores están en paralelo.

Las señales de ambos circuitos entran en un comparador, que da la diferencia $|\bar{\nu} - \bar{\nu}_0|$, la cual se refleja en la pantalla de un oscilador, donde forma las conocidas figuras de Lissajous. De esta forma es posible saber cuándo $|\bar{\nu} - \bar{\nu}_0| = 0$.

A continuación se describen los pasos a seguir para realizar las lecturas. Se empieza con la célula llena de aire, de capacidad (C_0), y se ajusta (C_p) a un valor de (C_p^1), tal que $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0$; después se llena con la muestra y se obtiene una capacidad ϵC_0 .

Como $\epsilon C_0 > C_0$ se disminuye C_p a C_p^2 para volver a hacer $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0$. Por tanto:

$$\Delta C_p \equiv C_p^1 - C_p^2 = C_0(1 - \epsilon) \quad (3.2.5)$$

El valor de C_0 de la célula, que es una constante propia de ésta, se determina con sustancias de ϵ conocida, normalmente benceno. Las ventajas del método heterodino son su sencillez y la gran sensibilidad que se puede alcanzar, que puede llegar a ser del orden de 1 en 5000. Típicamente se utilizan valores de $\bar{\nu}_0$ del orden de 1 Mc/seg.

Este fue el método utilizado para la determinación de la permitividad eléctrica de los compuestos puros y de las mezclas utilizando un dipolómetro WTW (modelo DM01) a una frecuencia fija de 2MHz.

La permitividad eléctrica de cada muestra se determina mediante la ecuación:

$$\epsilon_x = \epsilon_R + \frac{C_x^p - C_R^p}{C_0} \quad (3.2.6)$$

donde:

ϵ_x = permitividad eléctrica de cada muestra.

ϵ_R = permitividad eléctrica de la referencia.

C_x^p = valor de la capacidad del condensador para cada muestra.

C_R^p = valor de la capacidad del condensador para la referencia.

C_0 = capacidad de la célula llena de aire.

Las medidas se realizaron a cuatro temperaturas diferentes cuyo control a $\pm 0,01\text{K}$ se realizó con un baño de agua termostatazada mediante un termorregulador HAAKE modelo F3 y un refrigerador NESLAB tipo U-cool. Las temperaturas se midieron con un termómetro Digi-sense Cole Palmer con una precisión de ± 0.01 grados.

Mediante un circuito de tubos por el que se hacía pasar el agua del baño a una temperatura controlada se reguló la temperatura del dipolómetro y la célula que contiene el condensador. Para evitar el intercambio de calor con el medio, el baño se recubrió con un material aislante.



Figura 3.2.2. Montaje del dipolómetro termostatzado.

La determinación de la permitividad eléctrica del Carvacrol puro se realizó utilizando un célula de tipo DFL-2, con una constante $C_0=9,500$ pF y como referencia se empleó la permitividad dieléctrica del aire.

Para cubrir el rango experimental de las mezclas y del Etanol puro se utilizó una célula de tipo MFL-2/MS que tiene una constante $C_0=1,381$ pF utilizando como referencia el valor de la permitividad del 1-clorobutano.

Compuesto		288,15K	298,15K	308,15K	318,15K
Etanol	Experimental	25,911	24,371	22,831	21,291
	Literatura	26,099	24,870	23,754	22,743
1-Propanol	Experimental	21,550	20,085	18,965	17,605
	Literatura	22,098	20,546	19,068	17,662
Carvacrol ^a	Experimental	5,2167	5,122	4,970	4,851

^aNo se encontraron datos bibliográficos de la permitividad eléctrica del Carvacrol.

Tabla 3.2.1. Valores experimentales de la permitividad eléctrica (pF) de los compuestos puros junto con sus correspondientes valores bibliográficos⁴.

3.3. Medida del índice de refracción.

Los índices de refracción se determinaron con un refractómetro ZUZI 351 termostatizado en el mismo circuito de agua descrito anteriormente con una imprecisión de $\pm 0,0001$.

Compuesto		288,15K	298,15K	308,15K	318,15K
Etanol	Experimental	1,3634	1,3599	1,3564	1,3533
	Literatura		1,3593 ⁵		
1-Propanol	Experimental	1,3856	1,3824	1,3787	1,3752
	Literatura		1,3830 ⁵		
Carvacrol	Experimental	1,5243	1,5205	1,5167	1,5123
	Literatura		1,5230 ^{3,6}		

^a Índice de refracción a 293,15K.

Tabla 3.3.1. Valores experimentales de los índices de refracción de los compuestos puros junto con sus lo valores bibliográficos.

3.4. Determinación de densidades.

La densidad de muestras líquidas puede medirse con un densímetro de oscilación mecánica, que está basado en el cambio de la frecuencia de oscilación de un oscilador hueco en forma de U cuando se llena de un líquido o un gas. El mismo oscila perpendicularmente al plano del tubo mediante un dispositivo controlado electrónicamente

En este caso, las medidas de densidad se realizaron con un densímetro de tubo vibrante Anton Paar DSA-5000 similar al descrito, con termostato Peltier incorporado.

El equipo se calibró con dos sustancias de densidad conocida, aire seco y agua desionizada (miliQ). La incertidumbre expandida en la densidad es de $\pm 0.00004 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. El termostato Peltier es capaz de mantener la temperatura constante en un rango de $\pm 0.0001^\circ\text{C}$.

La densidad ρ se calcula de acuerdo a:

$$\rho = \left(\frac{\kappa}{4\pi^2 V} \right) \tau^2 \frac{M}{V} \quad (3.4.1)$$

donde:

ρ : densidad.

τ : período de oscilación.

M: masa.

V: volumen.

k: constante del resorte.

Agrupando los términos constantes se obtiene:

$$\rho = A \cdot Q^2 \cdot f_1 - B + f_2 \quad (3.4.2)$$

donde:

A, B: constantes de calibrado.

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

f1, f2: términos de corrección de la temperatura, la viscosidad y la no linealidad.

Compuesto		288,15K	298,15K	308,15K	318,15K
Etanol	Experimental	794,86	786,15	777,14	767,82
	Literatura		785,61 ⁵		
1-Propanol	Experimental	808,99	800,93	792,59	783,45
	Literatura		800,64 ⁵		
Carvacrol	Experimental	978,47	970,92	963,72	955,98
	Literatura		976,00 ^{6,7}		

^a Densidad a 293,15K.

Tabla 3.4.1. Valores experimentales de los densidad (kg/m^3) de los compuestos puros junto con sus lo valores bibliográficos.

4. Tratamiento de los resultados experimentales.

En disoluciones reales, las propiedades de exceso proporcionan información sobre el comportamiento de las mezclas reales y su desviación de la idealidad.

Se llama propiedad en exceso (Z^E) a la diferencia entre el valor de la propiedad Z de la mezcla real y el valor que tendría si la mezcla fuera ideal, manteniendo constantes el resto de las variables tales como la temperatura, la presión y la composición⁵.

En una disolución ideal, la magnitud Z de la mezcla es la suma proporcional de los componentes puros de dicha magnitud pues la idealidad presupone que los líquidos que forman parte de la mezcla no interaccionan entre ellos.

Las permitividades de exceso a cada temperatura se calculan como:

$$\varepsilon^E = \varepsilon^{experimental} - [x_1 \varepsilon_1 + (1 - x_1) \varepsilon_2] \quad (4.1)$$

donde:

$\varepsilon^{experimental}$: permitividad eléctrica experimental de la mezcla.

x_1 : fracción molar de Carvacrol.

ε_1 : permitividad eléctrica del Carvacrol puro.

ε_2 : permitividad eléctrica del disolvente puro.

De forma análoga, en mezclas binarias, el índice de refracción de exceso se puede relacionar con las interacciones soluto-disolvente y se puede calcular de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$n_D^E = n_D - [(1 - x_1)n_{D,1} + x_1 n_{D,2}] \quad (4.2)$$

donde:

n_D^E : índice de refracción en exceso de la muestra.

n_D : índice de refracción de la muestra.

$n_{D,1}, n_{D,2}$: índices de refracción de los componentes 1 y 2 puros.

El volumen molar en exceso (V^E) está directamente relacionado con la densidad (ρ) de las disoluciones y las correspondientes densidades de los compuestos puros que las conforman y ofrece información sobre las fuerzas intermoleculares y las variaciones de las magnitudes termodinámicas de la solución.

El cálculo de los volúmenes molares en exceso (V_m^E) a partir de los valores de densidad

se realiza de acuerdo a:

$$V_m^E = \left(\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \right) - \left(\frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \right) \quad (4.3)$$

donde:

V_m^E : volumen molar de exceso.

x_1, x_2 : fracciones molares de los componentes puros.

M_1, M_2 : pesos moleculares de los componentes puros.

ρ : densidad de la disolución.

ρ_1, ρ_2 : densidades de los componentes puros.

Los resultados experimentales y los valores calculados de las magnitudes de exceso estudiadas se presentan en las tablas de los anexos 1, 2 y 3.

Existen diferentes modelos empíricos que permiten correlacionar datos experimentales de mezclas a diferentes presiones y temperaturas.

La ecuación polinomial de Redlich-Kister es ampliamente utilizada en la literatura para la correlación de propiedades en exceso, debido a que sólo contiene términos polinómicos de la fracción molar (x) y además posee una expresión analítica sencilla:

$$Q^E(x) = x(1-x) \sum_{i=0}^k A_i (2x-1)^i \quad (4.4)$$

donde:

A_i : parámetros ajustables.

x : fracción molar de soluto.

k : número de parámetros.

Q^E : magnitud en exceso que se quiere ajustar.

Ajustando por el método de los mínimos cuadrados, la desviación estándar (σ) viene dada por:

$$\sigma(Q^E) = \left[\sum_{i=0}^m \frac{(Q_{\text{exp}}^E - Q_{\text{calc}}^E)^2}{m-p} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

donde:

$Q_{\text{exp}}^E, Q_{\text{calc}}^E$: son las magnitudes en exceso determinadas experimentalmente y calculadas respectivamente para cada composición.

m : número de puntos experimentales.

p : número de parámetros ajustables.

Los valores de los coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister y de sus desviaciones estándar para las magnitudes de exceso se presentan en el anexo 4.

5. Fundamentos teóricos.

5.1. Constante dieléctrica y polarizabilidad.

El efecto de un campo eléctrico externo sobre una sustancia dieléctrica polar se define mediante una magnitud macroscópica llamada vector de polarización, que no es más que el momento dipolar por unidad de volumen, de acuerdo a:

$$\vec{P} = N\langle\vec{\mu}_i\rangle \quad (5.1.1)$$

donde:

\vec{P} : vector de polarización.

N: número de elementos de volumen del dieléctrico.

$\langle\vec{\mu}_i\rangle$: momentos dipolares medios.

Por tanto si el dieléctrico es isótropo, en ausencia de un campo externo, el vector de polarización es nulo pero al aplicar un campo eléctrico externo el momento dipolar promedio deja de ser nulo.

Además, la presencia de cargas eléctricas en la superficie del dieléctrico generan un momento dipolar inducido, que a su vez es un campo eléctrico que se opone al campo aplicado conocido como campo despolarizador.

Por lo tanto, bajo la acción de un campo eléctrico externo, el momento dipolar de una molécula es la suma del momento dipolar permanente más el inducido.

Cuando se introduce un material dieléctrico en un campo eléctrico externo, el campo eléctrico local que actúa sobre cada molécula es diferente al campo medio que actúa sobre el dieléctrico pues el campo local está afectado por los campos generados por los dipolos de las moléculas vecinas.

La determinación de este campo local es muy difícil y los diferentes modelos teóricos están centrados en simplificar su cálculo.

El valor medio de la proyección del momento dipolar en la dirección del campo externo es proporcional al campo local en dieléctricos lineales, homogéneos e isótropos y la constante de proporcionalidad se denomina polarizabilidad, la cual depende entre otros parámetros de la geometría molecular, el tipo de enlace y la distribución de cargas.

Por todo ello, la obtención del valor de la polarizabilidad (α) supone una gran dificultad y sólo es posible su cálculo teórico a partir de modelos matemáticos que analicen separadamente las diferentes contribuciones a la polarizabilidad.

Los tres mecanismos que contribuyen a la polarización, y que están relacionados con sus respectivas polarizabilidades, son:

Polarización electrónica. Es producida por el desplazamiento de la nube electrónica del átomo en sentido opuesto al campo aplicado lo cual genera un pequeño dipolo inducido donde δ^+ se encuentra sobre el núcleo y δ^- sobre la nube electrónica.

Polarización atómica o iónica. Los iones de signos opuestos se desplazan de sus posiciones de equilibrio en presencia de un campo eléctrico y generan un momento dipolar.

Las polarizaciones electrónica y atómica son muy similares entre sí y se conocen como **polarización inducida**, que no es más que el resultado de la deformación en las distribuciones de cargas por la acción de un campo eléctrico externo. Cuando el campo

eléctrico aplicado es de poca intensidad, el desplazamiento de las cargas depende linealmente de la intensidad del mismo.

Polarización orientacional o dipolar. Se refiere al cambio de orientación de los dipolos permanentes de moléculas polares en presencia de un campo eléctrico externo estático o de baja frecuencia y contribuye en gran medida al valor de la polarizabilidad del material dieléctrico ya que el momento dipolar permanente es generalmente mucho mayor que los inducidos.

Estos tres mecanismos se caracterizan por sus respectivas polarizabilidades y la polarizabilidad (α) total del dieléctrico es la suma de las tres.

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o \quad (5.1.2)$$

donde:

$\alpha_e, \alpha_a, \alpha_o$: polarizabilidades electrónica, atómica y orientacional respectivamente.

Existen diferentes teorías que relacionan la permitividad dieléctrica de un material polar isotrópico (ϵ) con el momento dipolar permanente de sus moléculas (μ) y su polarizabilidad (α) cuando el campo eléctrico aplicado es, o bien constante, o varía lentamente de manera que todos los tipos de polarización se mantienen en equilibrio con él. La permitividad, en estas condiciones, se denomina permitividad estática.

El cálculo de ϵ en términos de μ y α lleva asociados dos problemas:

- El cálculo de la contribución dipolar a la polarizabilidad, α , en términos de μ .
- El cálculo del campo local o campo interno (\vec{F}) que actúa sobre una molécula, en términos de campo externo aplicado (\vec{E})

En moléculas con un momento dipolar elevado, que presenten asociación o que posean un marcado carácter anisotrópico, la energía de interacción entre ellas es muy elevada, por lo que es necesario tener en cuenta además las interacciones intermoleculares de corto alcance.

5.1.1. Ecuación de Debye.

Para solucionar los problemas citados anteriormente, Debye⁸ planteó un primer modelo de resolución fundamentado en las siguientes ideas:

- Basándose en el método utilizado por Langevin en un sistema formado por moléculas de gas con momento dipolar magnético permanente para hallar su valor promedio paralelo al campo aplicado, calculó la contribución dipolar a la polarización total obteniendo la siguiente expresión:

$$\vec{P} = \vec{P}_{desplazamiento} + \vec{P}_{orientación} = N_1 \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \vec{F} \quad (5.1.1.1)$$

donde:

\vec{P} : vector de polarización.

N_1 : número de dipolos por unidad de volumen.

α : polarizabilidad.

μ : momento dipolar permanente.

k: constante de Boltzman.

T: temperatura.

- Debye adoptó el modelo de Lorentz⁹ para determinar \vec{F} en función del campo aplicado:

$$\vec{F} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P} \quad (5.1.1.2)$$

Utilizando la ecuación fundamental para dieléctricos en la expresión anterior:

$$4\pi\vec{P} = (\varepsilon + 1)\vec{E} \quad (5.1.1.3)$$

Obtuvo que relación existente entre \vec{F} y \vec{E} viene dada por:

$$\vec{F} = \frac{(3+2)}{3}\vec{E} \quad (5.1.1.4)$$

Teniendo en cuenta que $N_1 = N_A \frac{\rho}{M}$ y sustituyendo la expresión anterior en la ecuación 5.1.1.1 se obtiene la ecuación de Debye³:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (5.1.1.5)$$

donde:

M: masa molar media del soluto.

ρ : densidad.

N_A : número de Avogadro.

El primer miembro de la ecuación de Debye se denomina polarización molar. En el segundo miembro, el primer sumando del paréntesis representa la contribución a la polarización de desplazamiento y el segundo sumando la contribución debida a la orientación.

Para aplicar la ecuación de Debye solo es necesario determinar experimentalmente los parámetros ε y ρ medidos a varias temperaturas.

La ecuación deducida por Debye se cumple bien para gases a bajas presiones y densidades moderadas de acuerdo con el modelo de Lorentz, ya que las moléculas se encuentran prácticamente aisladas unas de otras. El modelo de Lorentz supone por tanto que no existe correlación alguna entre una molécula y las que la rodean.

5.1.2. Ecuación de Onsager.

Cuando las sustancias que son objeto de estudio no pueden medirse en estado gaseoso a temperaturas accesibles, el modelo de Debye no es aplicable y se necesita recurrir a aproximaciones más rigurosas. El modelo de Onsager¹⁰ es aplicable a líquidos y considera que la correlación entre una molécula y las que la rodean se produce a través de un campo de reacción \vec{R} . Este campo cumple dos condiciones:

- Contribuye a la polarización por desplazamiento modificando el momento dipolar de la molécula sobre la que actúa.
- No contribuye a la orientación del dipolo.

En este modelo se considera que las moléculas objeto de estudio son dipolos puntuales polarizables situados en el centro de cavidades esféricas de dimensiones moleculares. A causa de estos dipolos se inducirán otros en las moléculas que las rodean. Todas las moléculas se hallan sumergidas en un medio continuo de permitividad eléctrica (ϵ).

La expresión final que relaciona el momento dipolar y la permitividad en la teoría de Onsager es:

$$\frac{(\epsilon - n_\alpha^2)(2\epsilon + n_\alpha^2)}{2(n_\alpha^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N_A \rho \mu^2}{9kT} \quad (5.1.2.1)$$

donde:

ϵ : permitividad.

n_α : índice de refracción interno.

N_A : número de Avogadro.

k : constante de Boltzman.

T : temperatura en Kelvin.

μ : momento dipolar.

M : masa molar.

ρ : densidad.

5.2. Índice de refracción.

El índice de refracción (η) es el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío (c) y la velocidad de la luz en otro medio v :

$$\eta = \frac{c}{v} \quad (5.2.1)$$

Como la velocidad de la luz en el vacío siempre es mayor que la velocidad de la luz en cualquier otro medio, se cumple que:

$$\eta \geq 1$$

Por lo tanto, cuanto mayor sea el índice de refracción absoluto de una sustancia, la luz viajará con menor velocidad por ese medio.

El índice de refracción está relacionado con las fuerzas de dispersión, las cuales son a su vez una consecuencia de la formación de los dipolos inducidos. Estos aparecen como resultado del desplazamiento de las nubes electrónicas respecto de las moléculas. Por tanto, la medida del índice de refracción a frecuencias ópticas nos permite hallar relaciones con la polarizabilidad, α , del líquido. Cuanto mayor es el valor de α , más fácil es deformar a las moléculas y mayores son las fuerzas de dispersión.

Las teorías expuestas consideran que las moléculas están sumergidas en una región del espacio similar a un medio continuo de permitividad relativa (ϵ_∞). De acuerdo con la teoría de Maxwell, el valor de esta permitividad es igual al cuadrado del índice de refracción cuando las medidas se realizan con luz de alta frecuencia $\epsilon_\infty = n^2$.

A frecuencias ópticas (línea D del Na), la contribución de la polarización atómica representa tan solo un 10% de la polarización electrónica, por tanto:

$$\vec{P} = \vec{P}_{atómica} + \vec{P}_{eléctrica} = 1,1 \vec{P}_{eléctrica} \quad (5.2.2)$$

Utilizando la ecuación de Clausius Mossotti:

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (5.2.3)$$

se llega a que:

$$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} = 1,1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (5.2.4)$$

donde n_α es el índice de refracción interno.

5.3. Factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich.

La teoría que mejor se ajusta a compuestos polares asociados por puentes de hidrógeno es la desarrollada primeramente por Kirkwood¹¹ y posteriormente por Fröhlich¹² y que es conocida como teoría de Kirkwood-Fröhlich. Se trata de una teoría más rigurosa que las teorías de Debye Y Onsager ya que evita despreciar la influencia de las fuerzas locales en los fluidos.

Este modelo considera que las moléculas del dieléctrico consisten en una esfera rodeada de un medio continuo de permitividad (ϵ_∞) conteniendo un dipolo ($\vec{\mu}$) en su centro.

Dicha esfera se divide en \tilde{N} unidades fundamentales y en su interior se sitúan k cargas eléctricas elementales e_i . El número de unidades fundamentales debe ser muy elevado para poder aplicar las leyes estadísticas clásicas.

En el caso de que la sustancia dieléctrica se encuentre en fase líquida, las unidades fundamentales son las moléculas polares individuales. Así al aplicar un campo eléctrico de baja frecuencia, la polarización inducida y por orientación de los dipolos determinan el momento dipolar de toda la cavidad esférica que será la suma de todos los momentos dipolares lo que generará la formación de un campo local G en la misma dirección que E.

El punto central de la teoría es la ecuación:

$$\vec{\mu} = g\mu \quad (5.3.1)$$

Donde g es el llamado factor de correlación de Kirkwood, el cual en líquidos polares depende de la desviación de un dipolo molecular, desde cualquier orientación, con respecto a sus vecinos próximos.

Es una medida del orden local. El valor de g es la unidad si el momento dipolar promedio de una región esférica finita alrededor de una molécula que permanece fija (en una porción infinita del mismo material) es igual al momento dipolar de la molécula aislada, es decir, fijada la posición de un dipolo no influye en las posiciones del resto de los dipolos.

Por otra parte, al fijar un dipolo este tiende a alinear a los dipolos vecinos en el mismo

sentido ($\overline{\mu}$) será mayor que μ y el factor de correlación, g , será entonces mayor que la unidad.

El factor de correlación puede calcularse a partir de la permitividad y del momento dipolar de las moléculas que constituyen el sistema, proporcionando información sobre la estructura y fuerzas locales en la materia.

En mezclas de dos componentes, la ecuación de Kirkwood-Fröhlich es:

$$\frac{(\varepsilon - n_{\alpha}^2)(2\varepsilon + n_{\alpha}^2)}{\varepsilon(n_{\alpha}^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N_A \rho g [x\mu_1^2 + (1-x)\mu_2^2]}{9k [xM_1 + (1-x)M_2]} \quad (5.3.2)$$

donde:

N_A : número de Avogadro.

k : constante de Boltzman.

M_1 : masa molar del soluto.

M_2 : masa molar del disolvente.

ρ : densidad.

ε : permitividad.

n_{α} : índice de refracción.

x : fracción molar de soluto.

T : temperatura en Kelvin.

μ_1 : momento dipolar del soluto.

μ_2 : momento dipolar del disolvente.

g : factor de correlación.

6. Resultados y discusión.

Una vez obtenidos los datos experimentales y calculados los diferentes parámetros, vamos a analizar el comportamiento de los diferentes modelos y teorías que se han presentado en los apartados anteriores a través de tres propiedades en exceso; las permitividades dieléctricas, el volumen molar y el índice de refracción utilizando para ello el factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich.

Compuesto	V_m (298,15K) (cm ³ /mol)	T_{eb} (K)	ΔH_{vap} (T_{eb}) (KJ/mol)	ϵ (298,15K)	μ^d (298,15K) (D)	M (g/mol)
1-Propanol	75,06 ⁵	370,3 ¹³	41,44 ¹⁵	18,288 ⁴	1,55 ¹⁶	60,05
Etanol	58,64 ⁵	352,2 ¹⁴	38,56 ¹⁵	20,546 ⁴	1,68 ¹⁶	46,05
Carvacrol	154,71	510,15 ⁵	45,61 ^a	5,122 ^b	1,32 ^c	150,22

^aEstimado a partir de la regla de Trouton.

^cCalculado por DFT con una base B3LYP/6-311G.

^bConstante dieléctrica experimental.

^dMomento dipolar en fase gas.

Tabla 6.1. Propiedades químico-físicas de los componentes puros.

Las mezclas de los compuestos puros recogidos en la tabla anterior darán como resultado desviaciones con respecto a los comportamientos ideales de las sustancias, alteraciones en las formas y tamaños moleculares, debido a la rotura y posterior formación de nuevos enlaces.

En un sistema líquido, la permitividad relativa estática (ϵ) viene determinada por el momento dipolar permanente y por la polarizabilidad de las moléculas. En consecuencia, para explicar el comportamiento de la permitividad eléctrica de exceso es importante tener en cuenta que los alcoholes forman estructuras lineales o cíclicas al asociarse cuyos momentos dipolares de los monómeros no cambian según el Modelo de Asociación lineal de Malecki¹⁷.

En los alcoholes puros, además existe una gran abundancia de multímeros lineales que podemos clasificar en dos tipos, según sus momentos dipolares: los correspondientes a los grupos -OH terminales, los cuales confieren un carácter polar y los debidos a las uniones por puentes de hidrógeno.

El momento dipolar efectivo de un multímero lineal se calcula como la suma de los momentos dipolares correspondientes a los multímeros de orden más bajo, o dicho de otro modo, como la suma de los monómeros que se forman al romperse los enlaces de los puentes de hidrógeno dando lugar a la mezcla. Por tanto, el momento dipolar total de un multímero cumple:

$$|\vec{\mu}_{multímero}| > \sum_m |\vec{\mu}_m| \quad (6.1)$$

donde m representa el número de multímeros de bajo grado o de monómeros.

Para interpretar los resultados experimentales se ha de tener en cuenta que la permitividad de exceso de la mezcla se encuentra controlada por los efectos siguientes:

- Degradación de multímeros lineales. El Etanol y el 1-Propanol sufren este efecto por la rotura de puentes de hidrógeno, lo que implica un efecto negativo en la

permitividad de exceso (ϵ^E) debido a la disminución que experimenta la polaridad de la mezcla.

- b) Rotura de la asociación y del orden dipolar en el Carvacrol. El valor negativo de la permitividad de exceso aumenta ya que ambos efectos contribuyen disminuyendo la polaridad de la mezcla. En menor medida, éste también está ocasionado por la distorsión de la orientación de los momentos dipolares de los monómeros y multímeros al añadir el Carvacrol.
- c) Formación de puentes de hidrógeno entre el disolvente y el Carvacrol. Contribuyen positivamente a la permitividad en exceso a causa de la formación de nuevos asociados. Sin embargo, estas interacciones no son capaces de compensar el efecto negativo de la rotura entre moléculas iguales y por lo tanto de la degradación de los multímeros lineales que conlleva.

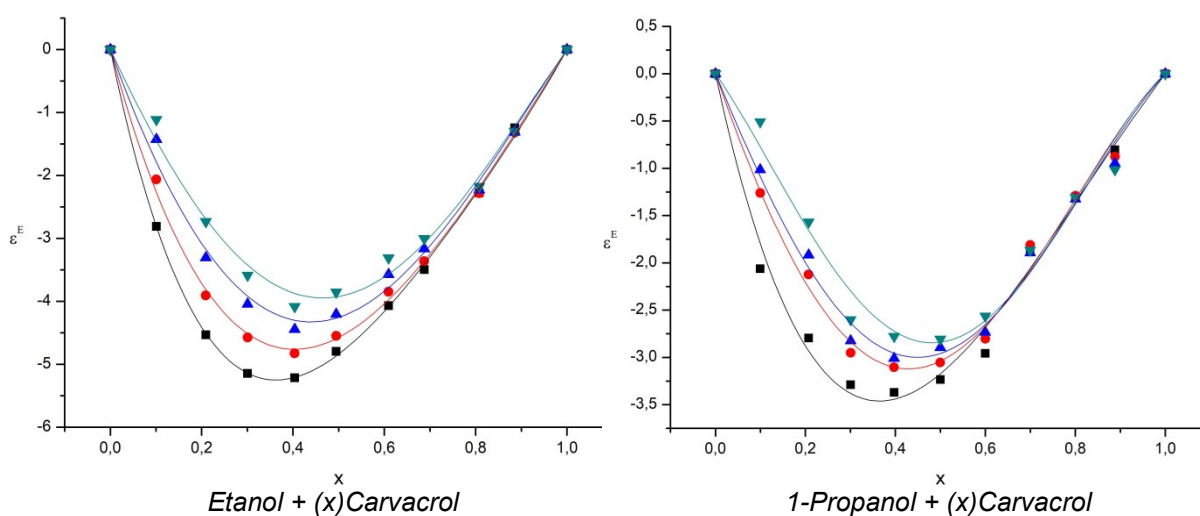


Figura 6.1. Representación de la constante dieléctrica de exceso para las mezclas Etanol + (x)Carvacrol y 1-Propanol + (x)Carvacrol a ■ 288,15K; ● 298,15K; ▲ 308,15K y ▼ 318,15K.

Analizando las figuras anteriores se observa claramente que los efectos dieléctricos que controlan predominantemente las mezclas son los efectos a) y b). Comparando el comportamiento experimental de la permitividad de exceso a la misma temperatura con ambos disolventes se aprecia que el efecto a) predomina sobre el b) ya que se puede establecer la relación que existe entre la magnitud de la permitividad de exceso y el grado de disociación del alcohol. Cuanto mayor es la asociación de grupos $-OH$ en los alcoholes puros, mayor es el número de puentes de hidrógeno rotos y por lo tanto, más negativo es el valor de la permitividad dieléctrica de exceso. Esto explica que a una misma temperatura la permitividad de exceso del Etanol sea más negativa que la del 1-Propanol.

Para observar la importancia del efecto c) comparamos experimentalmente el comportamiento de la permitividad de exceso a una temperatura fija para las mezclas Etanol + (x) Carvacrol y 1-Propanol + (x) Carvacrol frente a sus respectivas mezclas con p-Cimeno¹⁸.

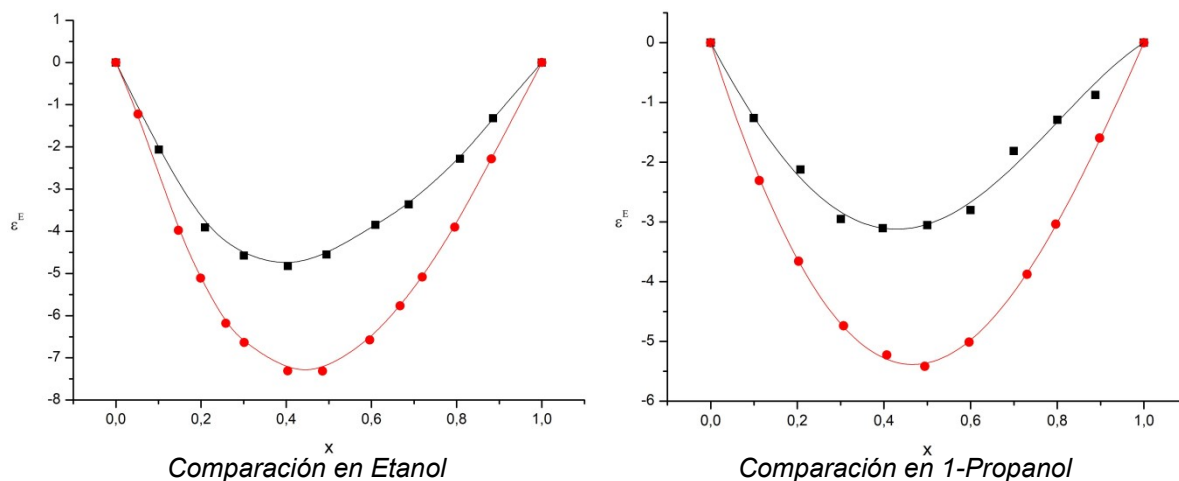


Figura 6.2. Representación de la constante dieléctrica de exceso para las mezclas Etanol + (x) Carvacrol, Etanol + (x) p-Cimeno y 1-Propanol + (x) Carvacrol, 1-Propanol + (x) p-Cimeno a 298,15K. ■ Carvacrol; ● p-Cimeno.

En las gráficas se puede observar como el efecto c) es muy significativo en las mezclas de los alcoholes con el Carvacrol debido a la asociación cruzada, mientras que para las mezclas con el p-Cimeno este efecto no se observa, la permitividad de exceso es mucho más negativa.

Este comportamiento es debido a que el p-Cimeno, aún siendo similar al Carvacrol, carece del grupo -OH que es responsable de las asociaciones cruzadas con los monómeros y multímeros. Sin embargo, sí que hay contribuciones de los otros efectos (rotura de la asociación en el alcohol y rotura de la orientación dipolar en el p-Cimeno algo menor, pero similar a la contribución del cCarvacrol.

En cuanto al índice de refracción, puesto que se tratan de disoluciones en las que aparecen fuertes interacciones entre moléculas, la variación del índice de refracción con respecto a las fracciones molares del Carvacrol, en cada una de las respectivas mezclas, es en ambos casos una curva de tipo parabólico.

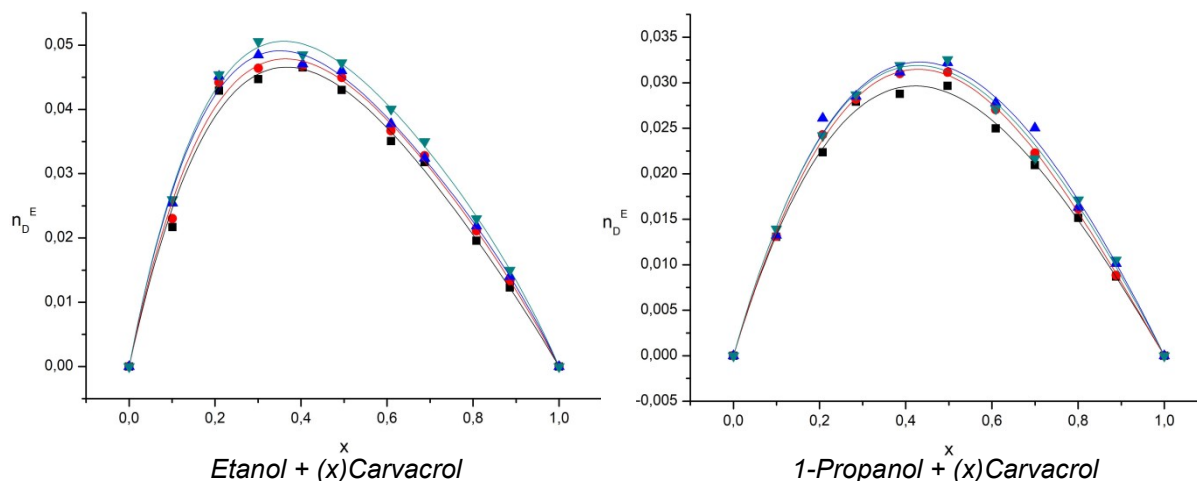


Figura 6.3. Representación del índice de refracción de exceso para las mezclas Etanol + (x) Carvacrol y 1-Propanol + (x) Carvacrol a \blacksquare 288,15K; \bullet 298,15K; \blacktriangle 308,15K y \blacktriangledown 318,15K.

En estas gráficas se recoge información acerca de las fuerzas dispersivas. A la vista de los resultados obtenidos se observa que las interacciones moleculares entre los alcoholes y el Carvacrol se debilitan al aumentar la longitud de la cadena del alcohol. Para una misma concentración y temperatura, se obtiene que $n_D^E(1 - Propanol) < n_D^E(Etanol)$.

Este comportamiento del índice de refracción revela que cuanto menor es la longitud de la cadena del alcohol, mayor es el efecto de rotura de los puentes de hidrógeno y mayor ganancia de grados de libertad electrónica. Por lo tanto, se puede concluir que al incrementar la longitud de la cadena de los alcoholes, las fuerzas dispersivas aumentan. Éstas se relacionan con la polarizabilidad del desplazamiento electrónico y por lo tanto con la facilidad con que los electrones pueden ser desplazados en un campo eléctrico formando dipolos inducidos.

Las magnitudes obtenidas de los volúmenes molares de exceso son el resultado de varios efectos opuestos. Hay que tener en cuenta contribuciones con valor positivo debido a las interacciones entre moléculas iguales (rotura de las interacciones por puentes de hidrógeno en los alcoholes), contribuciones negativas debidas a las interacciones entre moléculas distintas (formación de puentes de hidrógeno) y a los efectos estructurales (efectos del volumen libre y acomodación intersticial).

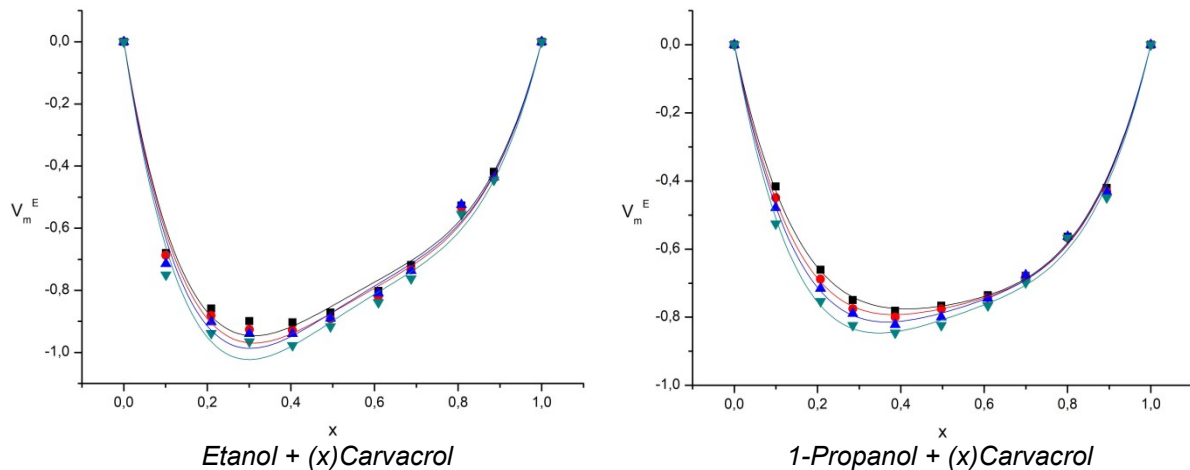


Figura 6.4. Representación del volumen de exceso para las mezclas Etanol + (x) Carvacrol y 1-Propanol + (x) Carvacrol a ■ 288,15K; ● 298,15K; ▲ 308,15K y ▼ 318,15K.

A la vista de las figuras anteriores, se observa que los resultados obtenidos muestran volúmenes molares de exceso negativos en ambas mezclas siendo los valores obtenidos a distintas temperaturas para el Etanol + (x) Carvacrol algo más negativos.

En general, las propiedades de exceso estudiadas deben disminuir al aumentar la temperatura o al menos hacerse menos negativas dependiendo de la propiedad analizada ya que un aumento de la misma hace que tiendan a comportarse de manera ideal.

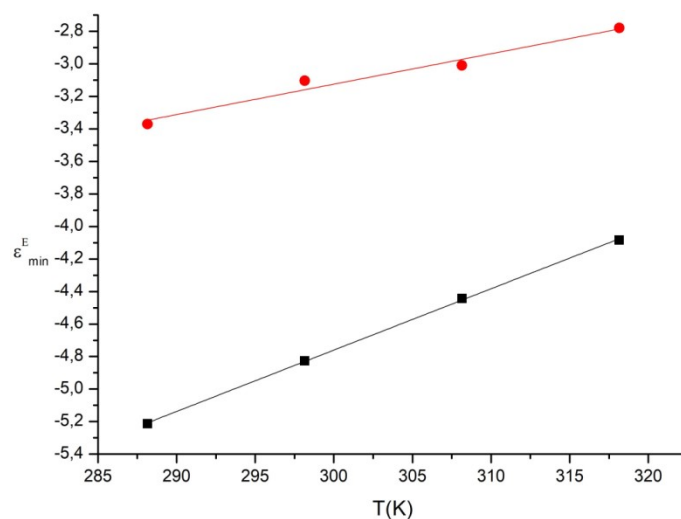


Figura 6.5. Representación de permitividades de exceso mínimas con respecto a la temperatura a $x_{\text{Carvacrol}}=0,4$ para las mezclas de ■ Etanol + (x) Carvacrol; ● 1-Propanol + (x) Carvacrol.

Los datos representados en la gráfica anterior concuerdan con la tendencia esperada en la que se observa que las permitividades de exceso son efectivamente menos negativas a medida que la temperatura aumenta.

El efecto de la temperatura sobre las otras dos propiedades de exceso analizadas n_D^E y V_m^E no es apenas significativo. En el primero de los casos es debido a la poca sensibilidad del n_D^E con respecto a las variaciones de temperatura. En el caso del V_m^E puede deberse a la

compensación de las contribuciones positivas y negativas de efectos contrapuestos; por una parte al aumentar la temperatura las estructuras moleculares son menos compactas (aumenta la contribución negativa) y por otra, el número de puentes de hidrógeno rotos es menor (disminuye la contribución positiva).

El factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich expresa la relación que existe entre el momento dipolar efectivo en fase líquida y el momento dipolar de una molécula aislada (en fase gas), calculado a partir de los datos dieléctricos y volumétricos medidos experimentalmente a distintas concentraciones. En este caso, al tratarse de mezclas binarias la ecuación utilizada es (5.3.2).

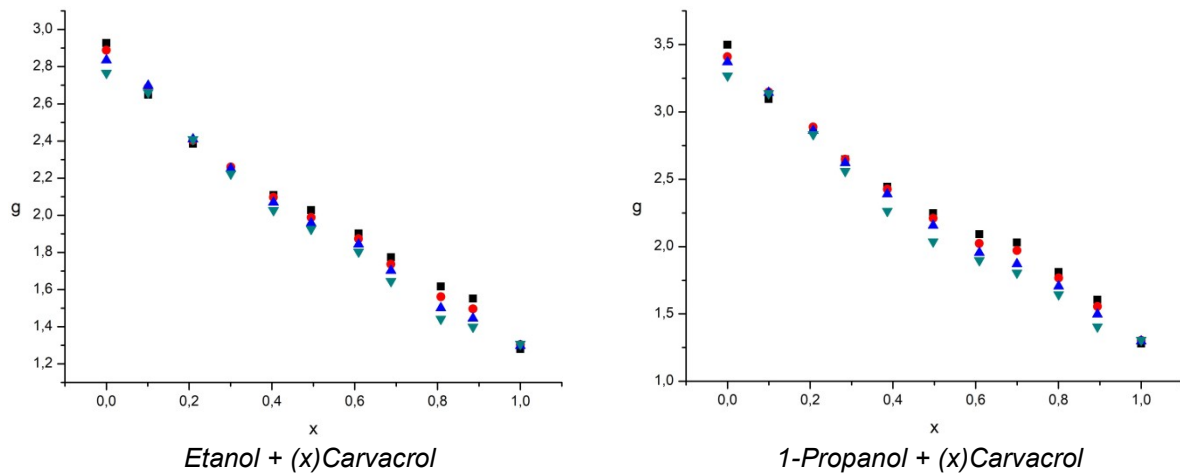


Figura 6.6. Representación del factor de correlación para las mezclas Etanol + (x) Carvacrol y 1-Propanol + (x) Carvacrol a ■ 288,15K; ● 298,15K; ▲ 308,15K y ▼ 318,15K.

Se puede expresar el factor de correlación como el cociente del momento dipolar de la cavidad esférica partido por el momento dipolar de la molécula en fase gas.

$$g = \frac{\bar{\mu}}{\mu} \quad (6.2)$$

En vista de los resultados obtenidos se puede verificar que se cumple el comportamiento predicho teóricamente.

Para $g \approx 3$; $\bar{\mu} > \mu$ debido a la presencia de multímeros de momento dipolar muy elevado que tienden a orientarse de forma paralela. En las gráficas se observa que este comportamiento sucede para el Etanol y 1-Propanol (Figura 6.6).

Para $g \approx 1$; $\bar{\mu} \approx \mu$ los momentos dipolares tienen valores similares debido a que la sustancia estudiada en estado puro posee un carácter menos polar, como sucede para el Carvacrol, del que se ha obtenido un factor de correlación de $g(298,15\text{ K})=1,304$.

En ambas gráficas puede observarse que a medida que añadimos Carvacrol el factor de correlación presenta una tendencia descendente próxima a la linealidad. Esto sugiere una disminución progresiva del orden local debido a la destrucción sistemática de multímeros de alto momento dipolar para transformarse en monómeros o en otros multímeros de orden menor debido a la sustitución de moléculas de Etanol y 1-Propanol por moléculas de Carvacrol con las que la asociación es menor debido probablemente al impedimento estérico.

7. Conclusiones.

- Se han medido las constantes dieléctricas, índices de refracción y densidades de las mezclas Etanol+Carvacrol y 1-Propanol+Carvacrol a 288,15K, 298,15K, 308,15K y 318,15K cubriendo todo el intervalo de composición incluyendo los componentes puros.
- Se han calculado las correspondientes magnitudes de exceso a todo el rango de composiciones y temperaturas. Los resultados se han ajustado a un polinomio de Redlich-kister.
- El comportamiento de todas las propiedades de exceso estudiadas en este trabajo puede explicarse atendiendo a los efectos producidos como consecuencia de la ruptura y formación de puentes de hidrógeno entre las distintas moléculas que intervienen en la mezcla. Los valores mínimos para ε^E y máximos para n_D^E se correlacionan de manera coherente con la longitud de la cadena de los alcoholes utilizados como disolventes.
- Para los sistemas estudiados $\left(\frac{\partial \varepsilon^E}{\partial T}\right)_p$ es una cantidad positiva, mientras que n_D^E y V_m^E permanecen prácticamente constantes a las distintas temperaturas en el rango estudiado.
- Se ha calculado el factor de correlación de Kirkwood-Fröhlich tanto para los alcoholes puros como para las mezclas. Todos los líquidos presentan un momento dipolar permanente. Los resultados obtenidos son consistentes con la existencia de asociados de momento dipolar elevado en el alcohol puro y con la disminución aproximadamente lineal a medida que se adiciona Carvacrol por ruptura de la asociación, lo que lleva a la aparición de especies de menor momento dipolar.

8. Bibliografía.

1. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Carvacrol, CID=10364, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carvacrol> (accessed on Nov. 18, 2019)
2. Santoyo S, Cavero S, Jaime L, Ibañez E, Señoráns FJ, Reglero G. *Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with antimicrobial activity from *Origanum vulgare* L.: determination of optimal extraction parameters*. J Food Prot. 2006 Feb;69(2):369-75.
3. Díaz Peña, M.; Roig Muntaner, A.; Capítulo 6: *Métodos eléctricos y magnéticos. Química Física*. Editorial Alhambra, S.A. Madrid, 1972. Volumen I; 255-283.
4. Wohlfarth, C. *Permittivity (Dielectric Constant) of Liquids* (85th ed), CRC Press Boca Raton, London, New York, Washington D.C. (2004).
5. P. Alfaro, E. Langea, J.F. Martínez López, J.S. Urieta, A.M. Mainar. Thermophysical properties of the binary mixtures (1,8-cineole + 1-alkanol) at T=(298,15 and 313,15)K and at atmospheric pressure. *Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, 42, 291-303.
6. Weast, R.C. (ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*. 60th ed. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1979., p. C-166.
7. *The Merck Index. 9th ed.* Rahway, New Jersey: Merck & Co., Inc., 1976., p. 239
8. P. Debye. *Polar Molecules*. Chemical Catalog Co., New York, 19.
9. H.A. Lorentz. *Theory of Electrons*, note 55, p. 303.
10. Onsager, L.J.; Electric Moments of Molecules in Liquids. *Journal of the American Chemical Society*. **1936**, pg 58, 1486.
11. Kirkwood, J.G.; The Dielectric Polarization of Polar Liquids. *The Journal of Chemical Physics* **7**, **1939**, pg 911.
12. Frölich, H.; *Theory of Dielectrics*. Oxford University Press, **1949**.
13. Hiaki, T.; Takahashi, K.; Tsuji, T.; Hongo, M.; Kojima, K.; Vapor-Liquid Equilibria of 1-Propanol or 2-Propanol with Octane at 101.3kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1995, pg 40, 274-6.
14. Fandary, M.S.H.; Aljima, A.S.; Al-Kandary, J.A., Liquid-Liquid Equilibria for the System Water + Ethanol + Ethyl tert-Butyl Ether, *J. Chem. Eng. Data*, 1999, **44**, 1129-31.
15. Majer, V.; Svoboda V.; *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds. A Critical Review and Data Compilation*. 1985.
16. McClellan, A.L.; *Tables of Experimental Dipole Moments*, 1989.
17. Malecki, J.; *J. Chem. Phys.* **1965**, **43**, 1351.
18. Faur, O.; Comportamiento dieléctrico y volumétrico de mezclas binarias formadas por p-Cimeno + Alcohol de cadena corta. Trabajo Académicamente Dirigido, Universidad de Zaragoza, Junio de 2014. Resultados sin publicar.

9. Anexos.

Anexo 1. Permittividades eléctricas.

Tabla 1.1: Lecturas del dipolómetro para (1-x) Etanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	Célula	L (pF) 288,15 K	L (pF) 298,15 K	L (pF) 308,15 K	L (pF) 318,15 K
0,0000	MFL-2/MS	29,9602	26,8783	24,0554	21,4620
0,1008	MFL-2/MS	22,6860	21,1440	19,5840	17,7310
0,2093	MFL-2/MS	16,7910	15,5140	14,2920	13,1440
0,3008	MFL-2/MS	13,0640	12,0350	11,0070	9,9720
0,4038	MFL-2/MS	9,7960	8,8370	7,9010	7,0200
0,4946	MFL-2/MS	7,6230	6,7290	5,9850	5,3200
0,6092	MFL-2/MS	5,1800	4,5740	4,0240	3,5120
0,6875	MFL-2/MS	3,6260	3,1130	2,6510	2,1910
0,8082	MFL-2/MS	1,7240	1,3340	0,9610	0,6360
0,8857	MFL-2/MS	0,8750	0,5740	0,3140	0,1000
1,0000	DFL-2	41,8490	41,0450	39,6195	38,4820

Tabla 1.2: Valores de la permitividad para (1-x) Etanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	ϵ (288,15 K)	ϵ (298,15 K)	ϵ (308,15 K)	ϵ (318,15 K)
0,0000	25,9110	24,3710	22,8310	21,2910
0,1008	21,0158	20,3666	19,6049	18,5211
0,2093	17,0488	16,4351	15,7867	15,1158
0,3008	14,5407	14,0056	13,4166	12,7609
0,4038	12,3416	11,7723	11,1756	10,5694
0,4946	10,8792	10,3003	9,7932	9,3073
0,6092	9,2352	8,7954	8,3783	7,9651
0,6875	8,1895	7,7751	7,3877	6,9844
0,8082	6,9095	6,5328	6,1684	5,8300
0,8857	6,3382	6,0021	5,7016	5,4320
1,0000	5,2167	5,1220	4,9704	4,8512

Tabla 1.3: Valores de la permitividad de exceso para (1-x) Etanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	ϵ^E (288,15 K)	ϵ^E (298,15 K)	ϵ^E (308,15 K)	ϵ^E (318,15 K)
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1008	-2,8092	-2,0641	-1,4258	-1,1127
0,2093	-4,5309	-3,9071	-3,3061	-2,7344
0,3008	-5,1454	-4,5753	-4,0420	-3,5850
0,4038	-5,2131	-4,8259	-4,4433	-4,0832
0,4946	-4,7964	-4,5502	-4,2040	-3,8525
0,6092	-4,0688	-3,8491	-3,5720	-3,3108
0,6875	-3,4942	-3,3622	-3,1641	-3,0042
0,8082	-2,2764	-2,2811	-2,2277	-2,1744
0,8857	-1,2439	-1,3201	-1,3103	-1,2982
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabla 1.4: Lecturas del dipolómetro para (1-x) 1-Propanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	Célula	L (pF) 288,15 K	L (pF) 298,15 K	L (pF) 308,15 K	L (pF) 318,15 K
0,0000	MFL-2/MS	23,4798	20,7407	18,6971	16,4970
0,0997	MFL-2/MS	17,9950	16,7990	15,3570	14,1000
0,2072	MFL-2/MS	14,2960	13,2610	12,0200	10,8250
0,3008	MFL-2/MS	11,2910	10,0700	8,9500	7,8250
0,3972	MFL-2/MS	8,8300	7,7860	6,8210	5,9300
0,5000	MFL-2/MS	6,5400	5,6530	4,9850	4,1250
0,6000	MFL-2/MS	4,5220	3,8710	3,2700	2,7350
0,6998	MFL-2/MS	3,7450	3,1520	2,5010	1,9620
0,8006	MFL-2/MS	2,1140	1,7370	1,3310	0,9820
0,8882	MFL-2/MS	0,7250	0,4540	0,1550	-0,1300
1,0000	DFL-2	41,9350	41,0350	39,5950	38,4620

Tabla 1.5: Valores de la permitividad para (1-x) 1-Propanol I + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	ϵ (288,15 K)	ϵ (298,15 K)	ϵ (308,15 K)	ϵ (318,15 K)
0,0000	21,5500	20,0850	18,9650	17,6050
0,0997	17,8590	17,3324	16,5551	15,8255
0,2072	15,3698	14,8617	14,1474	13,3942
0,3008	13,3476	12,6334	11,9324	11,1670
0,3972	11,6915	11,0384	10,3964	9,7602
0,5000	10,1504	9,5489	9,0717	8,4202
0,6000	8,7924	8,3045	7,8343	7,3882
0,6998	8,2695	7,8024	7,2795	6,8144
0,8006	7,1720	6,8142	6,4353	6,0868
0,8882	6,2372	5,9183	5,5868	5,2613
1,0000	5,2167	5,1220	4,9704	4,8512

Tabla 1.6: Valores de la permitividad de exceso para (1-x) 1-Propanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	ϵ^E (288,15 K)	ϵ^E (298,15 K)	ϵ^E (308,15 K)	ϵ^E (318,15 K)
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0997	-2,0625	-1,2608	-1,0146	-0,5079
0,2072	-2,7959	-2,1229	-1,9179	-1,5682
0,3008	-3,2893	-2,9507	-2,8230	-2,6016
0,3972	-3,3709	-3,1033	-3,0100	-2,7790
0,5000	-3,2329	-3,0546	-2,8960	-2,8079
0,6000	-2,9576	-2,8027	-2,7339	-2,5645
0,6998	-1,8504	-1,8115	-1,8921	-1,8655
0,8006	-1,3016	-1,2914	-1,3256	-1,3075
0,8882	-0,8056	-0,8766	-0,9482	-1,0158
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Anexo 2. Índices de refracción.

Tabla 2.1: Valores del índice de refracción para (1-x) Etanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	IR (288,15 K)	IR (298,15 K)	IR (308,15 K)	IR (318,15 K)
0,0000	1,3634	1,3599	1,3564	1,3533
0,1008	1,4013	1,3991	1,3980	1,3953
0,2093	1,4400	1,4377	1,4351	1,4320
0,3008	1,4565	1,4546	1,4531	1,4517
0,4038	1,4749	1,4715	1,4682	1,4660
0,4946	1,4860	1,4843	1,4817	1,4792
0,6092	1,4965	1,4944	1,4918	1,4902
0,6875	1,5058	1,5031	1,4990	1,4976
0,8082	1,5130	1,5108	1,5078	1,5048
0,8857	1,5182	1,5155	1,5124	1,5091
1,0000	1,5243	1,5205	1,5167	1,5123

Tabla 2.2: Valores del índice de refracción de exceso para (1-x) Etanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	IR (288,15 K)	IR (298,15 K)	IR (308,15 K)	IR (318,15 K)
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0217	0,0230	0,0254	0,0260	0,0217
0,0429	0,0442	0,0451	0,0454	0,0429
0,0447	0,0464	0,0485	0,0506	0,0447
0,0465	0,0467	0,0471	0,0485	0,0465
0,0430	0,0450	0,0460	0,0473	0,0430
0,0351	0,0367	0,0377	0,0400	0,0351
0,0318	0,0328	0,0324	0,0350	0,0318
0,0196	0,0211	0,0218	0,0230	0,0196
0,0123	0,0134	0,0140	0,0150	0,0123
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabla 2.3: Valores del índice de refracción para (1-x) 1-Propanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	IR (288,15 K)	IR (298,15 K)	IR (308,15 K)	IR (318,15 K)
0,0000	1,3856	1,3824	1,3787	1,3752
0,0997	1,4125	1,4093	1,4057	1,4028
0,2072	1,4367	1,4353	1,4334	1,4278
0,2847	1,4530	1,4499	1,4465	1,4429
0,3866	1,4680	1,4668	1,4632	1,4601
0,4971	1,4842	1,4822	1,4795	1,4759
0,6087	1,4950	1,4935	1,4905	1,4858
0,6998	1,5036	1,5013	1,5003	1,4928
0,8006	1,5118	1,5091	1,5055	1,5021
0,8882	1,5175	1,5139	1,5114	1,5075
1,0000	1,5243	1,5205	1,5167	1,5123

Tabla 2.4: Valores del índice de refracción de exceso para (1-x) 1-Propanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	IR (288,15 K)	IR (298,15 K)	IR (308,15 K)	IR (318,15 K)
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0997	0,0131	0,0131	0,0132	0,0139
0,2072	0,0224	0,0243	0,0261	0,0242
0,2847	0,0279	0,0282	0,0285	0,0287
0,3866	0,0288	0,0310	0,0311	0,0319
0,4971	0,0297	0,0312	0,0322	0,0325
0,6087	0,0250	0,0270	0,0278	0,0271
0,6998	0,0209	0,0223	0,0250	0,0217
0,8006	0,0152	0,0161	0,0163	0,0171
0,8882	0,0087	0,0088	0,0101	0,0105
1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Anexo 3. Densidades y volúmenes de exceso.**Tabla 3.1:** Valores de la densidad para (1-x) Etanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	ρ (288,15 K)	ρ (298,15 K)	ρ (308,15 K)	ρ (318,15 K)
0	0,7949	0,7861	0,7771	0,7678
0,1008	0,8454	0,8368	0,8282	0,8193
0,2093	0,8802	0,8719	0,8635	0,8548
0,3008	0,9020	0,8939	0,8856	0,8770
0,4038	0,9214	0,9134	0,9053	0,8970
0,4946	0,9351	0,9272	0,9191	0,9109
0,6092	0,9492	0,9414	0,9335	0,9255
0,6875	0,9571	0,9494	0,9417	0,9338
0,8082	0,9671	0,9595	0,9519	0,9441
0,8857	0,9728	0,9653	0,9579	0,9500
1	0,9785	0,9709	0,9637	0,9560

Tabla 3.2: Valores del volumen molar de exceso para (1-x) Etanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	V_m^E (288,15 K)	V_m^E (298,15 K)	V_m^E (308,15 K)	V_m^E (318,15 K)
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1008	-0,6800	-0,6872	-0,7146	-0,7501
0,2093	-0,8584	-0,8810	-0,9019	-0,9385
0,3008	-0,8991	-0,9264	-0,9397	-0,9649
0,4038	-0,9032	-0,9285	-0,9397	-0,9771
0,4946	-0,8715	-0,8916	-0,8900	-0,9164
0,6092	-0,8021	-0,8203	-0,8085	-0,8393
0,6875	-0,7187	-0,7344	-0,7369	-0,7620
0,8082	-0,5269	-0,5348	-0,5247	-0,5547
0,8857	-0,4183	-0,4400	-0,4356	-0,4452
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabla 3.3: Valores de la densidad para (1-x) 1-Propanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	ρ (288,15 K)	ρ (298,15 K)	ρ (308,15 K)	ρ (318,15 K)
0	0,8090	0,8009	0,7926	0,7834
0,0997	0,8448	0,8371	0,8291	0,8204
0,2072	0,8748	0,8670	0,8591	0,8505
0,2847	0,8924	0,8846	0,8766	0,8681
0,3866	0,9117	0,9038	0,8961	0,8876
0,4971	0,9290	0,9212	0,9136	0,9053
0,6087	0,9439	0,9362	0,9285	0,9204
0,6998	0,9543	0,9466	0,9390	0,9310
0,8006	0,9642	0,9565	0,9490	0,9411
0,8941	0,9721	0,9645	0,9572	0,9494
1	0,9785	0,9709	0,9637	0,9560

Tabla 3.4: Valores del volumen molar de exceso para (1-x) 1-Propanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	V_m^E (288,15 K)	V_m^E (298,15 K)	V_m^E (308,15 K)	V_m^E (318,15 K)
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0997	-0,4164	-0,4492	-0,4786	-0,5254
0,2072	-0,6608	-0,6883	-0,7158	-0,7534
0,2847	-0,7499	-0,7753	-0,7891	-0,8236
0,3866	-0,7813	-0,8002	-0,8217	-0,8459
0,4971	-0,7664	-0,7762	-0,7998	-0,8236
0,6087	-0,7356	-0,7429	-0,7448	-0,7657
0,6998	-0,6785	-0,6794	-0,6762	-0,6985
0,8006	-0,5639	-0,5674	-0,5632	-0,5677
0,8941	-0,4203	-0,4314	-0,4314	-0,4486
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Anexo 4. Parámetros de Redlich-Kister.

Tabla 4.1: Parámetros para la permitividad de exceso para (1-x) Etanol + (x) Carvacrol.

Temperatura	Parámetro	Valor	r^2
288,15 K	a_0	-19,3502	0,1477
	a_1	-10,9967	0,2945
	a_2	-4,4772	0,6827
298,15 K	a_0	-18,2899	0,2366
	a_1	-7,5220	0,4717
	a_2	-1,1178	1,0936
308,15 K	a_0	-17,0127	0,4121
	a_1	-4,7482	0,8214
	a_2	1,7162	1,9045
318,15 K	a_0	-15,6894	0,4380
	a_1	-2,6198	0,8731
	a_2	2,8437	2,0243

Tabla 4.2: Parámetros para la permitividad de exceso para (1-x) 1-Propanol + (x) Carvacrol.

<i>Temperatura</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>r²</i>
288,15 K	<i>a₀</i>	-12,6908	0,3924
	<i>a₁</i>	-7,8829	0,7746
	<i>a₂</i>	-1,5556	1,8088
298,15 K	<i>a₀</i>	-12,1543	0,3258
	<i>a₁</i>	-4,5620	0,6431
	<i>a₂</i>	3,0664	1,5017
308,15 K	<i>a₀</i>	-11,8318	0,3359
	<i>a₁</i>	-3,2094	0,6631
	<i>a₂</i>	3,5591	1,5483
318,15 K	<i>a₀</i>	-11,3584	0,4740
	<i>a₁</i>	-1,2532	0,9357
	<i>a₂</i>	5,8546	2,1850

Tabla 4.3: Parámetros para el índice de refracción de exceso para (1-x) Etanol + (x) Carvacrol.

<i>Temperatura</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>r²</i>
288,15 K	<i>a₀</i>	0,1724	0,0039
	<i>a₁</i>	0,0958	0,0078
	<i>a₂</i>	0,0366	0,0181
298,15 K	<i>a₀</i>	0,1772	0,0036
	<i>a₁</i>	0,0956	0,0071
	<i>a₂</i>	0,0478	0,0165
308,15 K	<i>a₀</i>	0,1795	0,0027
	<i>a₁</i>	0,1023	0,0053
	<i>a₂</i>	0,0633	0,0123
318,15 K	<i>a₀</i>	0,1873	0,0025
	<i>a₁</i>	0,0981	0,0050
	<i>a₂</i>	0,0622	0,0116

Tabla 4.4: Parámetros para el índice de refracción de exceso para (1-x) 1-Propanol I + (x) Carvacrol.

<i>Temperatura</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>r²</i>
288,15 K	<i>a₀</i>	0,1155	0,0013
	<i>a₁</i>	0,0385	0,0025
	<i>a₂</i>	0,0023	0,0061
298,15 K	<i>a₀</i>	0,1231	0,0008
	<i>a₁</i>	0,0387	0,0016
	<i>a₂</i>	-0,0038	0,0038
308,15 K	<i>a₀</i>	0,1266	0,0023
	<i>a₁</i>	0,0353	0,0043
	<i>a₂</i>	0,0045	0,0102
318,15 K	<i>a₀</i>	0,1248	0,0020
	<i>a₁</i>	0,0379	0,0038
	<i>a₂</i>	0,0040	0,0090

Tabla 4.5: Parámetros para el volumen molar de exceso para (1-x) Etanol + (x) Carvacrol.

<i>Temperatura</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>r²</i>
288,15 K	<i>a₀</i>	-3,3970	0,0926
	<i>a₁</i>	-1,5006	0,1845
	<i>a₂</i>	-3,1622	0,4278
298,15 K	<i>a₀</i>	-3,4823	0,0888
	<i>a₁</i>	-1,5344	0,1771
	<i>a₂</i>	-3,2367	0,4106
308,15 K	<i>a₀</i>	-3,4787	0,0959
	<i>a₁</i>	-1,6893	0,1912
	<i>a₂</i>	-3,4044	0,4434
318,15 K	<i>a₀</i>	-3,5933	0,1027
	<i>a₁</i>	-1,7502	0,2047
	<i>a₂</i>	-3,6098	0,4747

Tabla 4.6: Parámetros para el volumen molar de exceso para (1-x) 1-Propanol I + (x) Carvacrol.

<i>Temperatura</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>r²</i>
288,15 K	<i>a₀</i>	-3,0671	0,0320
	<i>a₁</i>	-0,3784	0,0607
	<i>a₂</i>	-2,1990	0,1448
298,15 K	<i>a₀</i>	-3,1001	0,0351
	<i>a₁</i>	-0,5114	0,0666
	<i>a₂</i>	-2,4434	0,1590
308,15 K	<i>a₀</i>	-3,1486	0,0388
	<i>a₁</i>	-0,6662	0,0737
	<i>a₂</i>	-2,5219	0,1760
318,15 K	<i>a₀</i>	-3,2294	0,0484
	<i>a₁</i>	-0,7986	0,0919
	<i>a₂</i>	-2,8100	0,2194

Anexo 5. Factores de correlación de Kirkwood-Fröhlich.

Tabla 5.1: Factor de correlación para (1-x) Etanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	$g(288,15 \text{ K})$	$g(298,15 \text{ K})$	$g(308,15 \text{ K})$	$g(318,15 \text{ K})$
0	2,927	2,888	2,835	2,766
0,1008	2,648	2,687	2,699	2,661
0,2093	2,385	2,403	2,410	2,408
0,3008	2,250	2,260	2,252	2,223
0,4038	2,109	2,096	2,069	2,026
0,4946	2,028	1,988	1,959	1,926
0,6092	1,902	1,873	1,844	1,803
0,6875	1,774	1,737	1,703	1,644
0,8082	1,617	1,561	1,502	1,441
0,8857	1,551	1,496	1,445	1,399
1	1,280	1,304	1,298	1,306

Tabla 5.2: Factor de correlación para (1-x) 1-Propanol + (x) Carvacrol.

$X_{\text{carvacrol}}$	$g(288,15 \text{ K})$	$g(298,15 \text{ K})$	$g(308,15 \text{ K})$	$g(318,15 \text{ K})$
0	3,499	3,410	3,370	3,269
0,0997	3,096	3,147	3,143	3,137
0,2072	2,864	2,887	2,860	2,833
0,2847	2,647	2,649	2,622	2,559
0,3866	2,443	2,426	2,390	2,263
0,4971	2,249	2,211	2,156	2,036
0,6087	2,092	2,024	1,955	1,897
0,6998	2,031	1,971	1,872	1,805
0,8006	1,811	1,766	1,705	1,645
0,8941	1,606	1,555	1,498	1,405
1	1,280	1,304	1,298	1,306