

F. Ribard y J. Miró

M E D I D A D E C O N S T A N T E S
D I E L E C T R I C A S D E
D I S O L U C I O N E S D E
E L E C T R O L I T O S E N
M E D I O M E T A N O L - A G U A



INTRODUCCION

Al estudiar los sistemas dieléctricos constituidos por disoluciones de electrólitos se obtienen resultados dispares, que a menudo representan comportamientos opuestos, debido al efecto de la conductividad y a la polarización del electrodo. Las medidas efectuadas en un campo alterno dependen de la frecuencia del campo aplicado, en cuyo caso se define un factor de pérdida correspondiente a un ángulo para el cual

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon' \omega} \quad (1)$$

donde ϵ' es la parte entera de la constante dieléctrica, ϵ_0 es la permitividad del vacío y ω es la frecuencia del campo aplicado. Este ángulo de pérdida se debe al hecho de que la permitividad del medio es una cantidad compleja

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''_{(\text{cond})} \quad (2)$$

siendo ϵ' la constante dieléctrica de la disolución y

$$\epsilon''_{(\text{cond})} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (3)$$

Por ello cuando $\operatorname{tg} \delta$ tiene valores elevados, las medidas realizadas son muy poco precisas, llegando a ser imposibles.

La medida de la constante dieléctrica por efecto Maxwell-Wagner es un método de reciente aparición, basado en las propiedades eléctricas de los dieléctricos heterogéneos. Dicho efecto consiste en la dispersión dieléctrica que se pone de manifiesto en un medio dieléctrico que conste de varias fases bajo la acción de un campo alterno, observándose algunas discontinuidades eléctricas debido a las diferentes propiedades eléctricas de cada fase (1).

En efecto, si entre las placas de un condensador colocamos un paquete de material foliado, constituido por dos medios

homogéneos de permitividad ϵ_i , conductividad σ_i y espesor d_i , donde i toma los valores 1 y 2, siendo sus superficies planas y paralelas a las placas del condensador, suponiendo que ambos dieléctricos no presentan absorción dipolar en los intervalos de frecuencia estudiados, se cumple

$$\epsilon_i^* = \epsilon_i' - j \epsilon_i'' \quad (4)$$

así como

$$\epsilon_i'' = \epsilon_i' \operatorname{tg} \delta \quad (5)$$

siendo ϵ_i' la constante dieléctrica correspondiente al medio i y ϵ_i'' el factor de pérdida debido a la conductividad, que se define de la forma siguiente

$$\epsilon_i'' = \frac{\sigma_i}{\omega \epsilon_0} \quad (6)$$

donde ω es la frecuencia del campo aplicado entre las placas y ϵ_0 la permitividad del vacío, cuyo valor es

$$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ f m}^{-1} \quad (7)$$

Si el efecto de los bordes de los electrodos es tan pequeño que puede ser despreciado, se ha hallado que

$$\epsilon^* = \frac{(1+Q)\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_2 + Q\epsilon_1} \quad (8)$$

para un dieléctrico de dos hojas, donde

$$Q = \frac{d_2}{d_1} \quad (9)$$

De todo ello se deduce

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (10)$$

Existe una dispersión análoga a la descrita por Debye (2), caracterizada por un tiempo de relajación τ y una absorción debida a la conductividad total σ . En este caso, definimos

$$\epsilon' = \text{constante dieléctrica global}$$

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (11)$$

$\epsilon'' =$ factor de pérdida

$$\epsilon'' = \epsilon''_{(cond)} + \epsilon''_{(Maxwell-Wagner)} \quad (12)$$

siendo

$$\epsilon''_{(cond)} = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (13)$$

$$\epsilon''_{(M.-W.)} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (14)$$

En estas ecuaciones, ϵ_{∞} es la permitividad del dieléctrico a frecuencia infinita, τ es el tiempo de relajación macroscópica de la relajación de los dipolos y ϵ_s es la permitividad del dieléctrico en un campo estacionario.

Un campo eléctrico alternante, representado por

$$E = E_0 \exp(j\omega t) \quad (15)$$

aplicado a un dieléctrico homogéneo, isótropo, no conductor o bien cuya conducción sea despreciable, provoca una polarización molecular, cuyo valor total es

$$P = \frac{\epsilon^* - 1}{4\pi} E_0 \exp(j\omega t) \quad (16)$$

donde ϵ^* es la permitividad compleja, definida en (10).

ϵ' y ϵ'' evolucionan al variar la frecuencia, debido a la dispersión dieléctrica, pues al aumentar la frecuencia del campo, los dipolos ya no pueden seguir orientándose a la misma velocidad que el campo, disminuyendo la constante dieléctrica y aumentando la absorción dipolar, de manera que a cierta frecuencia crítica se cumple

$$2\pi\nu_0 = \frac{1}{\tau} \quad (17)$$

Los valores de las variables que intervienen en las ecuaciones (10) a (17) son los siguientes en el caso de un dieléctrico de dos capas:

$$\epsilon_s = (1+Q) \frac{(\epsilon_1 \sigma_2^2 + \epsilon_2 \sigma_1^2)}{(\sigma_2 + Q\sigma_1)} \quad (18)$$

$$\epsilon_\infty = (1+Q) \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_2 + Q\epsilon_1} \quad (19)$$

$$\tau = \epsilon_0 (\epsilon_2 + Q\epsilon_1) \quad (20)$$

y la conductividad global de las hojas

$$\sigma = (1+Q) \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_2 + Q\sigma_1} \quad (21)$$

Las consideraciones hechas hasta aquí nos permiten definir un factor de pérdida máximo, hallado a la frecuencia crítica ν_c

$$\epsilon''_{(\text{máx})} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \quad (22)$$

de donde

$$\epsilon''_{(\text{máx})} = (1+Q) Q \frac{(\epsilon_1 \sigma_2 - \epsilon_2 \sigma_1)^2}{(\sigma_2 + Q\sigma_1)^2 (\epsilon_2 + Q\epsilon_1)} \quad (23)$$

Sin embargo, la absorción por efecto de la conductividad de la disolución y la causada por efecto Maxwell-Wagner pueden mezclarse. Ahora bien, la conductividad es una función del producto de conductividades, como se puede ver en la ecuación (21); por lo tanto, si una conductividad es nula, la conductividad global también se anulará. Si, por ejemplo, el componente 1 es un aislante perfecto

$$\sigma_1 = 0 \quad \sigma = 0$$

Tenemos entonces un electrodo de bloqueo, en cuyo caso:

$$\epsilon''_{(\text{cond})} = 0$$

y por lo tanto

$$\epsilon'' = \epsilon''_{(\text{Maxwell-Wagner})} \quad (24)$$

Las ecuaciones (18) a (22), en este caso, se escriben de la forma siguiente:

$$\epsilon_s = (1 + Q)\epsilon_1 \quad (25)$$

$$\epsilon_\infty = (1 + Q) \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_2 + Q\epsilon_1} \quad (26)$$

$$\tau = \epsilon_0 \frac{\epsilon_2 + Q\epsilon_1}{\sigma_2} \quad (27)$$

$$\epsilon''_{(\text{máx})} = \frac{(1 + Q) Q\epsilon_1^2}{2(\epsilon_2 + Q\epsilon_1)} \quad (28)$$

Es entonces posible observar el efecto Maxwell-Wagner si la conductividad σ_2 es despreciable, pudiéndose medir el parámetro $\epsilon''_{(\text{máx})}$ con una precisión del orden del 0,5% sobre las curvas que representan la variación del valor de ϵ'' en función de la frecuencia.

En cuanto a la célula, cabe señalar que en la práctica el condensador presenta un efecto de bordes, es decir, existe una cierta concentración de líneas de campo entre los dos electrodos y entre el electrodo de alta frecuencia y las paredes laterales del condensador, formándose una capacidad en paralelo, de manera que la capacidad global es la suma de la capacidad normal y de la capacidad procedente del efecto de bordes.

Los parámetros característicos que es preciso calcular son funciones de Q, cuyo valor sólo es válido rigurosamente para las líneas de campo normales. El término que representa teóricamente el efecto de los bordes es muy complicado y su análisis demasiado difícil. De este efecto resulta una distribución de tiempos de relajación sobre el diagrama de Cole-Cole muy utilizado para representar la varia-

ción de ϵ' y ϵ'' en función de la frecuencia. No obstante, las líneas de campo entre el electrodo de alta frecuencia y la pared del condensador pueden eliminarse en la práctica construyendo la célula de medida de forma que la distancia entre el electrodo de alta frecuencia y la pared sea muy grande en comparación con su diámetro.

PARTE EXPERIMENTAL

La célula y los electrodos

La célula fue construida por Maurel y Blanchard (3) para efectuar un trabajo anterior en medio acuoso. Se trataba de un condensador plano termostatado, uno de cuyos electrodos está bloqueado. La distancia entre los electrodos era variable y podía regularse mediante un tornillo micrométrico que gobernaba el movimiento del electrodo superior. Se había comprobado previamente que para una distancia de separación inferior a los 2 mm desaparecía el efecto de los bordes. La célula era de latón y su interior estaba recubierto por un espejo de plata depositado por electrólisis.

Se ha elegido como electrodo bloqueado el de alta frecuencia, pues eléctricamente esta elección es la más rigurosa y, por otra parte, se ha tenido en cuenta la facilidad de construcción. Una hoja de teflón de 0,1 mm de espesor había sido pegada con eraldite sobre la parte inferior del interior de la célula. Como ambos componentes tienen conductividades muy bajas y las dispersiones eléctricas que pudieran originar aparecerían a frecuencias muy bajas, en este caso

$$\epsilon_1 = \epsilon_{\infty}(\text{aislante}) \quad (29)$$

Todos los experimentos fueron realizados a la temperatura de 25 °C

Aparatos

Se utilizó un admitancímetro modelo VLU BN 3510 de Rhode & Schwarz para efectuar medidas a frecuencias inferiores a 10 MHz y el modelo VLUK BN 3511 para las frecuencias superiores.

Estos aparatos consisten básicamente en un circuito resonante alimentado por un oscilador variable. Como aparece en el circuito equivalente de la figura 1, la variación introducida al conectar la célula se mide mediante una capacidad variable C_v y el amortiguamiento se compensa mediante una resistencia variable R_v , consistiendo el circuito equivalente a determinar en una resistencia R_x , debida a la absorción del medio, en paralelo con una capacidad C_x .

A $R_v = \infty$, Al alcanzar la resonancia

$$1 = L\omega^2 (C_{v_1} + \epsilon_x C_o) \quad (30)$$

donde ϵ_x es la constante dieléctrica del líquido y C_o la capacidad de la célula vacía. Al alcanzar la resonancia estando la célula vacía o desconectada

$$1 = L\omega^2 (C_{v_2} + C_o) \quad (31)$$

$$R_{v_2} = R_x \quad (32)$$

De manera que

$$\epsilon_x = 1 + \frac{C_{v_2} - C_{v_1}}{C_o} \quad (33)$$

Por otra parte, el factor de pérdida es ahora

$$\epsilon''_{(máx)} = \left(\frac{1}{R_x} \right)_{(máx)} \frac{1}{2\omega C_o} \quad (34)$$

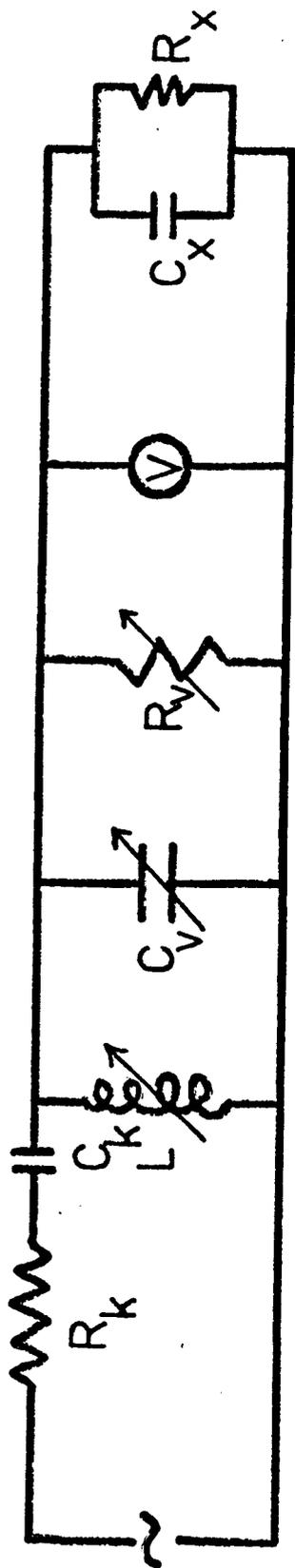


Figura I. Esquema del circuito del aparato utilizado para medir constantes dieléctricas.

siendo R_x la resistencia medida a la frecuencia crítica ν_c de la dispersión.

El método de medida consiste en medir para cada disolución los valores de R_x y de C_x a varias frecuencias, trazar después el pico de absorción correspondiente representando $1/R_x \nu$ en función de ν , para determinar finalmente el valor de $(1/R_x \nu)_{(máx)}$, calculándose a continuación los valores de $\epsilon''_{(máx)}$ y de la constante dieléctrica de la disolución.

Productos químicos y reactivos

El cloruro de litio utilizado era de la casa Carlo Erba, reactivo para análisis. Era desecado previamente a la temperatura de 150 °C en la estufa y se conservaba en un desecador hasta el momento de su utilización.

El alcohol era metanol de la casa Merck, reactivo para análisis, cuyo contenido en agua había sido determinado por el método de Karl Fischer.

El agua era agua bidestilada en destilador de cuarzo.

RESULTADOS Y DISCUSION

Cálculo de las constantes de célula

La constante dieléctrica de la disolución puede medirse a partir de $\epsilon''_{(máx)}$ teniendo en cuenta que

$$\epsilon''_{(máx)} = \frac{(1+Q) Q \epsilon_1^2}{2 (\epsilon_2 + Q \epsilon_1)} \quad (35)$$

donde ϵ_2 es la constante dieléctrica de la disolución y ϵ_1 depende de la constante dieléctrica de la capa teflón-eraldite y de su espesor medio. Es preciso calcular previamente, pues, varias constantes que dependen de la célula de medida

a. Determinación de C_o y de C_r

Para determinar C_o se toma la capacidad geométrica del condensador, lo cual es suficientemente aproximado

$$C_o = \epsilon_o \frac{S}{d_1 + d_2} \quad (36)$$

siendo d_1 el espesor de la capa aislante, d_2 el espesor de la disolución y S la superficie de los electrodos, en este caso S era igual a $2,27 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Si en la ecuación (36) hacemos la aproximación

$$1/d_2 \approx \frac{1}{d_1 + d_2} \quad (37)$$

la ecuación se transforma en

$$C_o = \frac{\epsilon_o S}{d_2} \quad (38)$$

donde ϵ_o es la permitividad del vacío, tomada como igual a $8,85 \times 10^{-12} \text{ f m}^{-1}$ y d_2 es la distancia del electrodo móvil a la superficie de la capa aislante, es decir, el espesor de la disolución.

La capacidad total de la célula, para una serie de medidas, viene dada por la ecuación

$$C_x = \epsilon_x C_o + C_r \quad (39)$$

donde C_r es la capacidad residual de la célula, cuyo valor es constante y que equivale a una capacidad en paralelo con la capacidad C_o .

C_o varía inversamente con la distancia entre los electrodos, de manera que si esta distancia aumenta, C_o tiende a cero y, en consecuencia, C_x tiende al valor de C_r . Por lo tanto, si hacemos variar la distancia d_2 entre los valores 5×10^{-4} y 10^{-2} m para la célula vacía y representamos los valores de C_x obtenidos frente a $1/(d_1 + d_2)$, tomando d_2 como 0,12 para los valores pequeños de d_2 y prácticamente $d_1 + d_2 \sim d_2$ para los valores grandes de d_2 , se obtiene una recta cuya extrapolación a cero nos da el valor de C_r .

Por otra parte, la ecuación (39) puede escribirse

$$C_x = \epsilon_\infty C_o + C_r \quad (40)$$

Sustituyendo el valor de ξ_{∞} por el que expresa la ecuación (26)

$$C_x = \frac{(1+Q)\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_2 + Q\epsilon_1} C_o + C_r \quad (41)$$

y agrupando los parámetros constantes en K y K', obtenemos

$$C_x = \frac{K'}{K+1} \frac{C_o + C_r}{\bar{\epsilon}_2} \quad (42)$$

Basándonos en esta última ecuación, es posible calcular C_r midiendo C_x para una serie de disoluciones de dioxano en agua, cuya ϵ_2 es conocida (4).

Los resultados obtenidos se expresan en la tabla 1. En este caso se ha trabajado a una frecuencia de 10 MHz. Para las representaciones, se ha tomado un valor aproximado de C_o y valores arbitrarios, aunque aproximados, de los parámetros que componen la constante K. Estas aproximaciones sólo afectan a la pendiente de la recta y no a su ordenada en el origen, que es el valor que nos interesa.

Los valores utilizados son

$$\begin{aligned} C_o &= 1,738 \times 10^{-12} \text{ f} \\ d_1 &= 0,156 \times 10^{-3} \text{ m} \\ Q &= 6,41 \end{aligned}$$

deducidos de una experiencia anterior. Los datos de la tabla 1 han sido representados gráficamente en la figura 2. Por extra-polación se ha obtenido el valor

$$C_r = (0,7 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ f}$$

Como se verá más tarde, el valor de C_o coincide casi exactamente como el valor aproximado que ha sido empleado.

b. Determinación de ϵ_1 y de d_1

En una disolución acuosa, saturada de cloruro de potasio, la conductividad es muy elevada y la frecuencia crítica de la absorción Maxwell-Wagner se halla muy por encima de los

Tabla I. Cálculo de C_r ($T = 25.0$ °C, R infinito,
 $\nu = 10$ MHz)

X_{H_2O}	ϵ_2	C_{x-1}	$\frac{1}{K+1}$ ϵ_2	$f(C_0)$
0'084	2'75	6	4'79	2'772
0'218	3'75	9	6'25	3'658
0'416	7'75	13	11'02	6'648
0'588	13'40	19	15'77	10'967
0'809	33'50	27	24'26	15'433
0'895	46'50	31	37'25	17'59

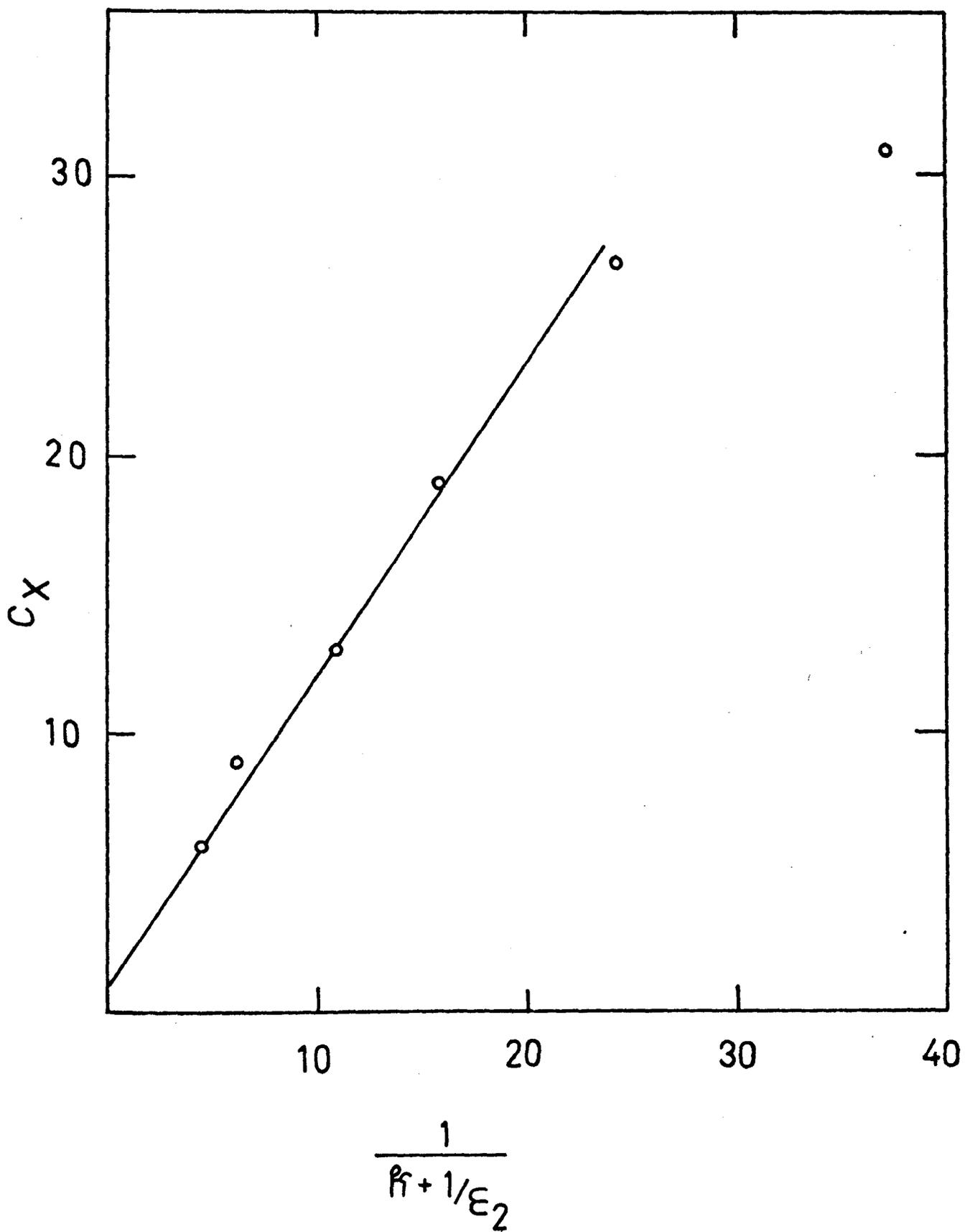


figura II. Representación gráfica de C_x en función de $1/(K+1/\epsilon_2)$ para disoluciones de dioxano en agua.

100 MHz . La constante dieléctrica del conjunto aislante-disolución es ϵ_s , cuyo valor lo da la ecuación

$$\epsilon_s = (1 + Q)\epsilon_1 \quad (43)$$

La ecuación (40), en este caso, puede escribirse

$$C_x = \epsilon_s C_o + C_r \quad (44)$$

Por lo tanto, sustituyendo

$$C_x = \frac{\epsilon_o^s}{d_2} Q\epsilon_1 + C_r \quad (45)$$

lo cual permite calcular un valor de Q_1 . En la tabla 2 damos los valores experimentales obtenidos. Sustituyendo en la ecuación anterior, se obtiene

$$Q\epsilon_1 = 19,5321$$

Por otra parte, la conductividad específica del agua pura es del orden de $10^{-6} \mu S \text{ cm}^{-1}$ y la frecuencia crítica de absorción se halla aproximadamente a 0,02 MHz, debiéndose trabajar, pues, a 10 MHz, para sustituir entonces por los valores correspondientes de C_o y ϵ_∞ , de manera que

$$C_x = \frac{\epsilon_o^s}{d_2} \frac{Q\epsilon_1}{\epsilon_2 + Q\epsilon_1} \epsilon_2 + C_r \quad (46)$$

donde ϵ_2 es la constante dieléctrica del agua, igual a 78,54 a la temperatura de 25 °C. Ello permite calcular un nuevo valor de $Q\epsilon_1$

$$Q\epsilon_1 = 19,3966$$

Los valores experimentales aparecen en la tabla 3.

De los dos valores de este parámetro que hemos obtenido por

Tabla II. - Cálculo del valor de Q_1 ($d_2 = 1$ mm, R infinito, $T = 25^\circ C$)

ν (MHz)	0'30				1'00			
C_1	51	51	51	51	217	217	217	217
	51	51	51	51	217	217	217	217
C_2	89	88	89	89	257	257	258	257
	89	88	88	89	257	257	257	257
C_x (pF)	38 ± 1				40 ± 1			

ν (MHz)	5'00				10'00			
C_1	120'5	120'5	120'5	120'5	40'5	40'5	40'5	40'5
	120'5	120'5	120'5	121	40'5	40'5	40'5	40'5
C_2	160'5	160'5	160'5	160	80'5	80'5	80'5	80'5
	160'5	160'3	160'5	160'5	80'5	80'5	80'5	80'5
C_x (pF)	40 ± 1				40 ± 1			

Tabla III .- C_x en agua pura ($d_2 = 1\text{mm}$, $\nu = 10\text{ MHz}$, R , infinito,
 $T = 25^\circ\text{C}$)

C_1	49	49	49	49	48'5	48'5	48'5	48'5	48'5	48'5	48'5	48'5
C_2	80	80'5	80'5	81	81	81	80'5	81	81	81	81	80'5
C_x (pF)	$32'1 \pm 0'4$											

Tabla IV.

$Cx10^4$	2'5	5'0	10'0	15'0	20'0
$\frac{1}{2\epsilon''_{\text{máx.}}}$	0'227	0'225	0'224	0'223	0'222

métodos distintos utilizaremos el valor medio

$$Q\epsilon_1 = 19,5 \pm 0,5$$

Ahora bien, por hipótesis, las disoluciones acuosas muy diluidas de cloruro de potasio presentan una constante dieléctrica que varía linealmente con la concentración. La ecuación (35) puede escribirse como

$$\frac{1}{2\epsilon''_{(\text{máx})}} = \frac{\epsilon_2 + Q\epsilon_1}{(1 + Q)Q\epsilon_1^2} \quad (47)$$

siendo ϵ_2 la constante dieléctrica del agua a 25 °C.

Por otra parte, a partir de la ecuación (34), se obtiene

$$2\epsilon''_{(\text{máx})} = \left(\frac{1}{R_x \nu} \right)_{(\text{máx})} \frac{1}{\pi C_0} \quad (48)$$

Hallando los valores de $1/(R_x \nu)$ máximos en función de la frecuencia para una serie de disoluciones de cloruro de potasio y representando $(1/(2\epsilon''))_{(\text{máx})}$ así obtenido en función de la concentración, se puede obtener el valor de $1/(2\epsilon''_{(\text{máx})})_{c=0}$ extrapolando a concentración nula. Entonces, es posible calcular $(1 + Q)Q\epsilon_1^2$.

Por extrapolación se obtuvo

$$\left(\frac{1}{2\epsilon''_{(\text{máx})}} \right)_{c=0} = 0,2267 - 0,0050$$

En la tabla 4 se ofrece un resumen de estos datos.

Por lo tanto

$$(1 + Q)Q\epsilon_1^2 = 428,94$$

Mediante estos valores, estamos en condiciones de calcular algebraicamente las restantes constantes de la célula

$$Q = 6,759$$

$$\epsilon_1 = 2,87$$

$$d_1 = 1,479 \times 10^{-4} \text{ m}$$

y por último, el verdadero valor de C_0 a partir de la ecuación (36)

$$C_0 = 1,74 \times 10^{-12} \text{ f}$$

c. Ecuación para el cálculo de la constante dieléctrica de la disolución

El cálculo de la constante dieléctrica se efectúa a partir de las ecuaciones (47) y (48), de las cuales se deduce

$$\epsilon_2 = \frac{(1 + Q)Q\epsilon_1^2 \pi C_0}{\left(\frac{1}{R_x \nu}\right) (\text{máx})} - Q_1 \quad (49)$$

Sustituyendo por los valores numéricos

$$\epsilon_2 = \frac{239,796}{\left(\frac{1}{R_x \nu}\right) (\text{máx})} - 19,5 \quad (50)$$

Por lo tanto, basta encontrar el valor de $(1/R_x \nu) (\text{máx})$ para cada disolución y sustituirlo en la ecuación (50) para calcular el valor de la constante dieléctrica de la disolución.

La principal causa de error reside en la determinación de $(1/R_x \nu) (\text{máx})$. Por ello, se han repetido las medidas tres veces cada una y se han multiplicado los puntos experimentales cerca del máximo, efectuándose para cada disolución una media de veinticinco puntos de medida.

d. Constante dieléctrica de disoluciones de cloruro de litio en mezclas metanol-agua

La constante dieléctrica de los disolventes metanol-agua se recoge en la tabla 5.(5). Finalmente, en las tablas 6 y 7 se recoge el volumen resumido de todos los experimentos, cuya presentación completa es demasiado prolija. En estas últimas tablas, tenemos los valores de $(1/R_x \nu)_{(\text{máx})}$ y de ϵ_2 para cada valor de la concentración en cloruro de litio de la disolución y de la fracción molar de agua del disolvente que se ha estudiada.

A la vista de los resultados obtenidos, es evidente que el comportamiento de las disoluciones de cloruro de litio en las mezclas de metanol-agua es muy distinto de su comportamiento en disoluciones acuosas. En general, la constante dieléctrica decae al principio, disminuyendo al aumentar la concentración del electrólito; a continuación aparece un mínimo y más tarde la constante aumenta con la concentración. Aunque las características del aparato no nos permitieron alcanzar frecuencias de valores más altos, podemos suponer que a concentraciones de electrólito superiores, la constante dieléctrica disminuye de nuevo, como ocurre en las disoluciones acuosas. Cabe añadir que la evolución de la constante dieléctrica de estas disoluciones con la concentración y con la composición del disolvente, y comparativamente, resulta parecida para todas ellas. Por otra parte, a concentraciones de electrólito moderadas, entre 10^{-3} y 1 M, puede tomarse la constante dieléctrica de la disolución como aproximadamente igual a la del disolvente sin cometer un grave error.

Tabla IV. - Constante dieléctrica de los disolventes metanol-agua.

Fracción molar de agua	Constante dieléctrica		
	15 ° C	25 ° C	35 ° C
0'002	34'68	32'64	30'72
0'15	40'30	37'92	35'76
0'25	43'58	41'00	38'58
0'30	45'22	42'58	40'09
0'35	-	44'54	-
0'53	54'63	51'61	48'76
0'64	-	56'30	-
0'73	64'30	60'93	57'73
0'82	-	66'30	-
0'88	73'60	69'95	66'47
0'89	-	70'60	-
0'94	74'84	74'16	70'65
1'00	81'95	78'30	74'82

Tabla V .- Valores de $(1/RV)$ 10-11 a diferentes fracciones molares de agua

CLiCl (M)	X_{H_2O}	Valores de $(1/RV)_{máx} 10^{-11}$					
		0'107	0'307	0'50	0'77	0'88	1'00
1×10^{-4}		-	-	3'48	3'40	2'74	-
5×10^{-4}		4'55	4'15	3'70	3'14	2'76	2'58
1×10^{-3}		4'52	4'13	3'70	3'34	2'78	2'60
$2'5 \times 10^{-3}$		4'58	4'06	3'52	3'22	2'47	2'62
5×10^{-3}		4'48	3'95	3'86	3'05	2'06	-
8×10^{-3}		4'64	4'03	-	-	-	-

Valores III.30. Valores de la constante dieléctrica de la disolución a diferentes fracciones molares de agua.

C_{LiCl} (M)	X_{H_2O}	Valores de ϵ_2					
		0'107	0'307	0'50	0'77	0'88	1'00
0		36	42'6	55	63	70	78'54
1×10^{-4}		-	-	49'76	51'39	68'46	78'02
5×10^{-4}		33'47	38'28	45'64	57'26	67'38	77'6
1×10^{-3}		33'82	38'56	45'64	52'66	67'20	76'7
$2'5 \times 10^{-3}$		33'12	39'56	48'79	55'35	78'08	-
5×10^{-3}		34'30	41'21	42'94	59'52	97'50	-
8×10^{-3}		32'18	40'00	-	-	-	-

AGRADECIMIENTO

Agradecemos a M. le professeur J. Regnier, de la Université des Sciences et Techniques du Languedoc, las facilidades que dio para realizar una estancia en el Laboratorio dirigido por él y los aparatos que puso a nuestra disposición para realizar este trabajo.

J. Miró desea también hacer constar su agradecimiento a la Universidad Autónoma de Barcelona la concesión de una Beca que facilitó la realización de este conjunto de experimentos.

BIBLIOGRAFIA

- (1) C.P. SMYTH, "Dielectric Behavior and Structure", Mc Graw Hill, Nueva York, 1955
- (2) P. DEBYE, "Polar Molecules", Dover, Nueva York, 1929
- (3) P. MAUREL, Thèse 3^e cycle, Montpellier, 1971
- (4) J.M. BLANCHARD, Thèse 3^e cycle, Montpellier, 1971
- (5) R.G. BATES y R.A. ROBINSON, en B.E. Conway, R.G. Barradas, "Chemical Physics of Ionic Solutions", Wiley, Nueva York, 1966