

# Revelando la contribución de las componentes de van der Waals al volumen molar de C<sub>60</sub> en solución mediante modelos termodinámicos estadísticos

Néstor Cubillán<sup>1</sup>, Gladys Ferrer-Amado<sup>2</sup>, Joan Vera<sup>2</sup>, Ysaías J. Alvarado<sup>1,2 \*</sup>  
y Jelem Restrepo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Electrónica Molecular (LEM), Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, La Universidad del Zulia, Ap. 526, Grano de Oro, Módulo No. 2, Maracaibo, Estado Zulia, República Bolivariana de Venezuela. <sup>2</sup> Departamento de Investigación y Tecnología de los Materiales y Ambiente (DITeMA). Laboratorio de Caracterización Molecular y Biomolecular (LCMB). Maracaibo-Venezuela.

Recibido: 07-06-2012 Aceptado: 01-10-2012

## Resumen

En este trabajo se realizó un análisis teórico a través de la Teoría de la Partícula Escalada, el modelo de Terazawa-Itzuki-Arakawa, y la termodinámica estadística de solvatación para evaluar la contribución volumétrica de las fuerzas de van der Waals al volumen molar parcial a dilución infinita de C<sub>60</sub> en varios solventes no polares a 293,15 K. Estos resultados permitieron establecer que el volumen molar en la capa de solvatación es mayor que en el seno de la solución. En este sentido el volumen molar parcial a dilución infinita en solventes de baja polaridad está influenciada altamente por las interacciones atractivas no específicas soluto-solvente de van der Waals.

**Palabras clave:** C<sub>60</sub>, termodinámica estadística, interacciones no específicas de van der Waals.

## Revealing the contribution of van der Waals components to the molar volume of C<sub>60</sub> in solution through statistical thermodynamics models

### Abstract

In this work a theoretical analysis through Scaled-Particle Theory, Terazawa-Itzuki-Arakawa model, and statistical thermodynamics of solvation was realized to evaluate the volumetric contribution of van der Waals forces to the partial molar volume at infinite dilution of C<sub>60</sub> in several non-polar solvents at 293.15 K. These results allow us to establish that the partial molar volume at infinite dilution in low-polarity solvents is highly influenced by the solute-solvent attractive van der Waals non-specific interactions.

**Keywords:** C<sub>60</sub>, statistical thermodynamics, non-specific van der Waals interactions.

\* Autor para la correspondencia: yalvaradofec@yahoo.com; yalvarad@ivic.gob.ve

## Introducción

Las fuerzas de van der Waals son consecuencia de las interacciones intermoleculares y su fortaleza definen el estado de la materia (1). Las mismas se pueden clasificar en: las componentes específicas y las no específicas éstas conocidas también como interacciones de fluctuación de carga (1-9). Las específicas provienen de las interacciones químicas de corto alcance tales como apilamiento  $\pi - \pi$  (interacción de electrones de no enlace con sistemas deslocalizados  $\pi$ ) y enlazamiento de hidrógeno (7), mientras las componentes no específicas surgen de las interacciones dipolo-dipolo (interacción de Keeson-Kirkwood), dipolo-dipolo inducido (interacción de Debye-Onsager), dipolo inducido-dipolo inducido (interacción de London), dipolo-cuadrupolo y cuadrupolo-cuadrupolo, las cuales dependen implícitamente de las propiedades asociadas a la distribución de carga molecular (momento dipolar, cuadrupolar, polarizabilidad dipolar e hiperpolarizabilidades) (3, 8).

El estudio de la contribución de estas componentes al volumen molar parcial de solutos es relevante para racionalizar las propiedades fisicoquímicas a un nivel molecular de especies en solución y es útil para entender el comportamiento de las moléculas en diferentes sistemas. En esta dirección, es interesante el inusual comportamiento del volumen molar parcial a dilución infinita del fullereno (C<sub>60</sub>) en solventes de diferente capacidad solubilizante, donde el valor de la propiedad medida en disolución es más baja que el valor medido en estado sólido y líquido (10). Por lo general, las sustancias no electrolíticas muestran un comportamiento contrario.

Sobre estas bases, y con la finalidad de cuantificar la contribución de las interacciones específicas y no específicas soluto-solvente al volumen molar parcial de C<sub>60</sub> e igualmente obtener información desde un punto de vista molecular de los datos volu-

métricos reportados para C<sub>60</sub>, en este trabajo se analizó el volumen molar parcial a dilución infinita mediante la teoría de la partícula escalada (SPT, de sus siglas en inglés *Scaled-Particle Theory*) de Reiss-Frisch-Lebowitz (11) y el modelo termodinámico estadístico de esferas duras impenetrables de Lee y Graziano (12, 13). Adicionalmente se llevó a cabo un estudio comparativo del volumen molar parcial a dilución infinita experimental reportado por Ruelle y colaboradores (10) y las desviaciones se analizaron en términos de las interacciones de van der Waals y reorganización del disolvente.

## Modelo teórico

Los resultados experimentales de densidad de soluciones binarias en función de la concentración molar del soluto en regímenes de baja concentración generalmente se ajustan estadísticamente a una ecuación de Redlich de tres términos (5, 14, 15):

$$\rho = \rho_1 + \left[ \frac{M_2 - V_2^\infty \rho_1}{1000} \right] c - \frac{\beta_v \rho_1}{1000} c^2 \quad (1)$$

donde  $\rho$  y  $\rho_1$  representan la densidad de la solución y el soluto,  $M_2$ ,  $V_2^\infty$ ,  $c$  y  $\beta_v$  son la masa molar del soluto, el volumen molar parcial a dilución infinita, la concentración molar del soluto y la constante de Klotz-Millero, respectivamente. Este último parámetro se relaciona con la auto-asociación del soluto.

En sistemas extremadamente diluidos es posible describir satisfactoriamente la dependencia de  $\rho$  con los dos primeros términos de la ecuación anterior (5, 14, 15):

$$\rho = \rho_1 + \left[ \frac{M_2 - V_2^\infty \rho_1}{1000} \right] c \quad (2)$$

o alternativamente se emplea la ecuación 3, que se obtiene por reordenamiento de la Ec. 2.

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_1} + [V_{2s} - V_{1s}] \omega \quad (3)$$

donde  $\omega$  es la fracción en masa del soluto,  $V_{1s}$  es el volumen específico ( $\frac{1}{\rho_1}$ ) del disolvente y  $V_{2s}$  es el volumen específico parcial del soluto a dilución infinita. El correspondiente volumen molar parcial del soluto es obtenido por multiplicar este último por la masa molar  $M_2$  (10).

Teóricamente, la contribución volumétrica no intrínseca debida a las componentes específicas y no específicas de van der Waals al volumen molar parcial a dilución infinita de un soluto en un determinado solvente, representada en adelante como  $\langle V \rangle$ , se puede estimar a partir de  $V_2^\infty$  y el volumen intrínseco del soluto o impenetrable al solvente,  $V_1$ , tomando como base el modelo propuesto por Terazawa, Itzuki y Arakawa (TIA) (9):

$$\langle V \rangle = V_2^\infty - V_1 \quad (4)$$

El volumen intrínseco para sistemas moleculares pequeños y rígidos se puede calcular como el volumen de van der Waals siguiendo el método propuesto por Bondi (16).

Una forma alternativa de cuantificar la contribución volumétrica de las fuerzas de van der Waals es mediante el modelo propuesto por Lee (13) y Graziano (12) basado en la SPT. De acuerdo a esta teoría esta contribución,  $\langle V \rangle_\phi = V_2^\infty - V_2^{SPT}$ , se puede estimar como

$$\langle V \rangle_\phi = V_2^\infty - V_2^{SPT} \quad (5)$$

donde  $V_2^{SPT}$  es el volumen molar parcial a dilución infinita de un soluto en una mezcla binaria de esferas duras impenetrables (13), y viene dado por

$$V_2^{SPT} = \left( \chi^3 + A\chi^2 + 3A^2\chi + A^3B \right) \left( \frac{V_1^0}{C} \right) \quad (6)$$

aquí  $V_1^0$  es el volumen molar del solvente puro, y los parámetros  $\chi$ ,  $A$ ,  $B$  y  $C$ , vienen dados por las expresiones,  $\chi = \frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ , donde  $\sigma_2$  y  $\sigma_1$  son el diámetro de esfera dura del soluto y del solvente respectivamente,  $A = \frac{1-\xi}{1+2\xi}$ ,  $B = \frac{1-\xi}{\xi}$  y  $C = 1+3A+3A^2+A^3B$ ,  $\xi$  es la densidad de empaquetamiento del disolvente, el cual viene definido como el cociente del volumen físico de un mol de moléculas esféricas de solvente de diámetro  $\sigma_1$  entre el volumen molar del solvente puro  $\xi = \frac{\pi\sigma_1^3 N_A}{6V_1^0}$ , donde  $N_A$  es el número de Avogadro.

Graziano (17) ha indicado recientemente que la contribución volumétrica  $\langle V \rangle_r$  debida solamente a reorganización espacial del solvente alrededor de la cavidad del soluto (es decir, empaquetamiento intermolecular) puede ser estimada satisfactoriamente con la SPT, según

$$\langle V \rangle_r = V_2^{SPT} - V_1 \quad (7)$$

Las componentes específicas de las fuerzas de van der Waals, relacionadas a las interacciones químicas (18), son muy difíciles de estimar y hasta donde se tiene conocimiento no existen modelos para cuantificarlas. A diferencia de éstas, la contribución volumétrica de las componentes no específicas de van der Waals se puede obtener mediante la relación (19, 21).

$$V_{int} = -\beta_t G_{nsp} = -\beta_t N_A \left( \left( \frac{16\xi(\varepsilon-1)}{(2\varepsilon+1)\sigma_2^3} \right) \mu_2^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{48\xi(\varepsilon-1)k_B T}{(2\varepsilon+1)\sigma_2^3} \right) \alpha_2 + \frac{1}{2} \left( \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\sigma_2^6} \right) \quad (8)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del medio,  $\alpha$  es la polarizabilidad electrónica,  $\sigma_2$  es el diámetro promedio de interacción,  $\mu$  es el momento dipolar,  $I$  es la energía de ionización,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta, los subíndices 1 y 2 representan al solvente y soluto, respectivamente. En el caso de fullereno, una molécula de simetría esférica, es claro que la contribución debida al primer término de esta expresión es cero. Adicionalmente, las contribuciones cuadrupolares (provenientes de las interacciones cuadrupolo-cuadrupolo y dipolo-cuadrupolo) se consideran por lo general muy bajas y usualmente se desprecian (18-21). En este trabajo los datos relevantes usados para estimar los volúmenes molares parciales teóricos de C<sub>60</sub>, volúmenes de cavidad de C<sub>60</sub>, y las contribución volumétrica y geométricas de las componentes de van der Waals C<sub>60</sub>-solvente se muestran en la tabla 1. Los valores requeridos de compresibilidad isotérmica de los solventes se calcularon con el modelo de Thiele (22).

## Resultados y discusión

En la tabla 2 se muestran los resultados teóricos de volumen molar parcial a dilución infinita de C<sub>60</sub> obtenidos con el modelo de Lee-Graziano (ecuación 6) en cada uno de los solventes. En la misma, se presentan dos valores para  $V_2^{SPT}$  en cada solvente, consecuencia de los dos valores que se conocen en la literatura para el volumen de van der Waals del fullereno (23). Para estos cálculos se utilizaron los diámetros de van der Waals estimados a partir de los datos reportados suponiendo simetría esférica. Los volúmenes molares parciales  $V_2^{SPT}$  estimados con ambos diámetros son más altos que los valores de  $V_2^\infty$  reportados por Ruelle y col. (10) y aquellos reportados por Tomiyama y col. (24) en tolueno y CS<sub>2</sub> (tabla 2).

La contribución volumétrica de las componentes específicas y no específicas de van der Waals  $\langle V \rangle$  al valor de  $V_2^\infty$  es positiva y

representa entre un 10 y 32% cuando el valor intrínseco se calculó con el diámetro de  $9,93 \times 10^{-8}$  cm, y entre 1 y 18% usando el diámetro de  $1,05 \times 10^{-7}$  cm. Al comparar estos valores con la contribución volumétrica debida a reorganización del solvente alrededor del fullereno  $\langle V \rangle_r$ , se observó que la última tiene un mayor peso sobre el valor de  $V_2^\infty$ . De hecho, representa entre el 27 y 50 % del total de  $V_2^\infty$  en los casos estudiados. Este resultado sugiere una reorganización del solvente hacia una configuración espacial muy distinta a la del solvente puro debido a la presencia del soluto, y esta perturbación refleja de igual manera que la interacción C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> es débil en relación a la interacción C<sub>60</sub>-solvente. En consecuencia, la distancia soluto-soluto y el volumen vacío en los sistemas deben ser apreciables desde un punto de vista netamente geométrico. Lozano y col., a partir de medidas viscosimétricas demuestra que el C<sub>60</sub> a muy bajas concentraciones y en solventes de baja polaridad no forma agregados y se comportan como moléculas aisladas de soluto (25). A pesar de esto, no se puede descartar con facilidad la influencia del volumen excluido (efecto estérico) al volumen molar parcial a dilución infinita debido a la interacción soluto-soluto, para lo cual se requiere más información.

La contribución volumétrica a  $V_2^\infty$  proveniente de las interacciones de van der Waals  $\langle V \rangle_\phi$  son negativas y constituyen alrededor de 5-20% del valor de  $V_2^\infty$  en todos los sistemas (tabla 2). La contracción en volumen observada en  $V_2^\infty$  en relación a  $V_2^{SPT}$  es consecuencia de un ordenamiento espacial del solvente alrededor del soluto promovido por interacciones atractivas soluto-solvente y no por razones netamente geométricas, como se discutió anteriormente. Sin embargo, esta contribución resultó mucho más alta cuando este análisis se realizó con el diámetro de van der Waals reportado para C<sub>60</sub> de  $1,048 \times 10^{-7}$  cm (22-40%). A nuestro criterio, estos últimos resultados no son consistentes con el comportamiento de C<sub>60</sub>

Tabla 1  
 Datos relevantes utilizados para la estimación de los volúmenes molares parciales teóricos de  $C_{60}$  y las contribuciones de las componentes de van der Waals<sup>a</sup>

	$V_1^0$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\sigma \cdot 10^8$ cm	$\xi$	$\beta_i \cdot 10^4$ $\text{J}^{-1}\text{cm}^3$	$\alpha \cdot 10^{24}$ $\text{cm}^3$	$\mu \cdot 10^{31}$ $\text{Cm}^{-1}$	I eV
Fulereo - $C_{60}$	362,93	10,48 <sup>b</sup>	-	-	76,60	0,00	7,58
n-Hexadecano	308,73	9,93 <sup>b</sup>					
cis-Decahidronaftaleno	292,90	8,05	0,562	16,56	30,23	2,00	---
Benceno	154,30	6,65	0,601	6,09	17,10	0,00	9,26
Tolueno	88,90	5,41	0,562	5,03	10,32	0,00	9,25
o-Xileno	106,40	5,74	0,561	6,05	12,26	12,51	8,82
1,2,4-Trimetilbenceno	120,50	6,04	0,577	5,91	14,90	21,35	8,56
1-Metilnaftaleno	137,20	6,27	0,565	7,50	15,50	10,01	8,27
Clorobenceno	139,40	6,48	0,616	4,75	19,35	12,34	7,85
o-Diclorobenceno	101,80	5,73	0,582	4,79	14,10	56,37	9,06
1,2,4-Triclorobenceno	112,60	6,01	0,608	4,16	14,17	83,39	9,08
1-Cloronaftleno	124,70	6,27	0,622	4,02	15,60	42,03	9,04
Disulfuro de Carbono	136,40	6,47	0,625	4,26	19,30	51,70	8,13
	60,30	4,52	0,483	6,61	8,10	0,00	10,07

<sup>a</sup>  $V_1^0$ : Volumen Molar;  $\sigma$ : Diámetro molecular;  $\xi$ : Densidad de empaquetamiento;  $\beta_i$ : Compresibilidad isotérmica;  $\mu$ : Momento Dipolar;  $\alpha$ : Polarizabilidad; I: Potencial de ionización. <sup>b</sup> Valores de volumen molar reportados por Céolin y col. (23).

Tabla 2  
Volumen molar parcial a dilución infinita, volumen de cavidad SPT y contribuciones volumétricas de van der Waals y reorganización de solvente<sup>a</sup>

	$V_2^\infty$	$-V_{\text{int}}(1)$	$V_2^{\text{SPT}}(1)$	$V_2^{\text{SPT}}(2)$	$\langle V \rangle(1)$	$\langle V \rangle(2)$	$\langle V \rangle_\phi(1)$	$\langle V \rangle_\phi(2)$	$\langle V \rangle_r(1)$	$\langle V \rangle_r(2)$
n-Hexadecano	404,10	-	495,22	568,50	128,06	73,87	-58,42	-131,70	186,48	205,57
cis-Decahidronaftaleno	355,90	37,36	436,81	504,56	95,36	41,17	-32,71	-100,46	128,08	141,63
Benceno	370,00	41,78	426,31	493,01	47,16	-7,03	-70,41	-137,11	117,57	130,08
Tolueno	372,50 355,68 <sup>b</sup>	48,85	434,78	502,32	61,26	7,07	-64,78	-132,32	126,04	139,39
o-Xileno	373,80	43,58	434,41	501,92	63,76	9,57	-61,91	-129,42	125,68	138,99
1,2,4-Trimetilbenceno	391,70	47,71	445,76	514,38	65,06	10,87	-71,96	-140,58	137,03	151,45
1-Metilnaftaleno	375,70	34,86	425,89	492,56	82,96	28,77	-34,19	-100,86	117,16	129,63
Clorobenceno	386,60	43,22	424,98	491,55	66,96	12,77	-49,28	-115,85	116,24	128,62
o-Diclorobenceno	398,40	32,61	419,94	486,02	77,86	23,67	-33,34	-99,42	111,21	123,09
1,2,4-Triclorobenceno	395,40	29,67	418,96	484,93	89,66	35,47	-20,56	-86,53	110,22	122,00
1-Cloronaftleno	350,60	32,67	421,50	487,74	86,66	32,47	-26,10	-92,34	112,77	124,81
Disulfuro de Carbono	404,10 359,28 <sup>b</sup>	76,43	435,08	502,64	41,86	-12,33	-84,48	-152,04	126,35	139,71

<sup>a</sup> $V_2^\infty$ : Volumen molar a dilución infinita;  $-V_{\text{int}}$ : Volumen de interacción;  $V_2^{\text{SPT}}$ : Volumen de cavidad SPT;  $V_2^{\text{SPT}}(1)$ ;  $V_2^{\text{SPT}}(2)$ : Contribución volumétrica no intrínseca calculada con la Ec. 4;  $y$ : Contribución volumétrica de las componentes de van der Waals y reorganización de solvente al volumen molar parcial a dilución infinita. <sup>b</sup> Valores experimentales calculados a partir de los volúmenes específicos reportados por Tomiyama y col. (24). Los valores entre paréntesis representan los valores calculados con el diámetro intrínseco de C<sub>60</sub> de (1) 9,9310<sup>-8</sup> cm y (2) 1,0510<sup>-7</sup> cm calculados a partir de los valores de volumen molar reportado por Ceólin y col. (23).

en estos solventes. Por lo tanto, se considera que los resultados con el diámetro de  $9,93 \times 10^{-8}$  cm muestran mayor consistencia. Es necesario resaltar que este diámetro se obtuvo a partir de la correlación de medidas de rayos X de cristales de  $C_{60}$  solvatados con alcanos lineales en empaquetamientos ortorrómbicos y tetragonales en función del número de moléculas de solvato y extrapolada a cero solvatos (23).

Los resultados obtenidos de  $\langle V \rangle_\phi$  indican que el volumen molar a dilución infinita de fulereno es más bajo que el valor geométrico debido a una importante contribución de las componentes de van der Waals (tabla 2). Una pieza adicional de evidencia que apunta hacia esta dirección, se obtuvo al comparar los valores de  $\langle V \rangle_\phi$  con los valores de  $V_{int}$  obtenidos mediante la ecuación 8 y el diámetro más bajo de  $C_{60}$ . Los valores de  $V_{int}$  se obtienen de la contribución volumétrica de las componentes de dispersión (segundo término de la Ec. 8) y de inducción (tercer término de la Ec. 8) al volumen de van der Waals, que por definición son contribuciones negativas al venir de fuerzas atractivas. A pesar de las aproximaciones involucradas en el modelo, los valores de  $V_{int}$  y  $\langle V \rangle_\phi$  son parecidos, permitiendo sugerir que los valores de  $V_2^\infty$  son consecuencia de una contribución importante de las componentes de van der Waals soluto-solvente.

La fortaleza de las interacciones soluto-solvente provienen de la alta polarizabilidad de la molécula de  $C_{60}$  (26), que posiblemente conduce a un acercamiento de las moléculas de solvato al soluto. Dada la alta asimetría de las moléculas de solvato, la interacción solvato-solvato está influenciada por una perturbación estérica. Esto conlleva a que la capa de solvatación sea menos densa que el medio, es decir que el volumen molar de la capa de solvatación  $V_{solv}$  sea mayor que el volumen molar del solvato  $V_1^0$ . Es necesario recordar que la polarizabilidad de fulereno se consideró independiente del medio en los cálculos de  $V_{int}$ , y como conse-

cuencia de estos resultados este valor podría ser más alto, por lo tanto, la contribución de van der Waals podría ser más alta que la estimada en este trabajo. De hecho, se ha reportado que la distribución de carga del fulereno es afectada por condiciones microambientales debido a un incremento de un 15% en la polarizabilidad de  $C_{60}$  cuando pasa de gas a sólido (27).

Otra forma de visualizar este fenómeno es mediante el modelo de Matubayasi-Levy (28). Según este, la contribución no intrínseca es una consecuencia de la diferencia entre el volumen molar en la capa de solvatación y el solvente puro representando la matriz o medio (*bulk*):

$$\langle V \rangle = V_2^\infty - V_1 = n_s (V_{solv} - V_1^0) \quad (9)$$

En este modelo que se conecta con el modelo TIA, el signo y la magnitud de la contribución no intrínseca, viene determinado por tal diferencia volumétrica, ya que  $n_s$  es un escalar siempre positivo que representa el número de moléculas de solvato en la capa de solvatación. Al interpretar los resultados de la tabla 2 con este modelo se puede ver que el signo de la contribución no intrínseca o de reorganización del disolvente en todos los casos implica que  $V_{solv} > V_1^0$ , y por ende la densidad en la capa de solvatación es menor que la del medio ( $\rho_{solv} > \rho_1^0$ ). Es claro entonces que hay un mayor espacio disponible en la capa de solvatación que en el medio. Estos resultados indican que la capa de solvatación se corresponde con una caja desordenada donde las interacciones solvato-solvato son mucho más débiles en la capa de solvatación que en el medio, los factores estéricos podrían promover el alejamiento solvato-solvato cuando la distancia soluto-solvato es corta por la influencia de las fuerzas atractivas de van der Waals. Un volumen no intrínseco negativo implicaría electrostricción, es decir, una densidad para el solvente más alta en la capa de solvatación que en el medio, típico de especies cargadas y altamente polarizables (17).

Este resultado es consistente con el comportamiento esperado para moléculas no polares, sin embargo, la alta magnitud del volumen  $\langle V \rangle_\phi$ , reflejado en un inusual bajo volumen de  $V_2^\infty$  con respecto al volumen en estado sólido de C<sub>60</sub> (438 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>), sugiere que el efecto estérico afecta la interacción solvente-solvente y de alguna manera acorta la distancia soluto-soluto. Es importante mencionar que recientemente Amer y colaboradores establecieron, mediante estudios de compresibilidad adiabática de C<sub>60</sub> en tolueno mediante dispersión de Brillouin, que éste induce en sus cercanías un ambiente menos rígido que en la estructura observada para tolueno en fase líquida (28).

### Conclusiones

Los resultados teóricos obtenidos en este trabajo indican que la magnitud del volumen molar parcial a dilución infinita de C<sub>60</sub> en solventes de baja polaridad está considerablemente influenciada por las interacciones atractivas soluto-solvente de van der Waals del tipo no específicas. Esto permite sugerir que en solución el fullereno está rodeado por el solvente de manera desordenada generando una disminución de la densidad del solvente en la capa de solvatación con respecto al medio. La heterogeneidad induce un efecto estérico solvente-solvente que afecta la organización del soluto en la fase líquida que explica las cortas distancias C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> en relación al estado sólido.

### Agradecimiento

Los autores de este trabajo desean agradecer al FONACIT por el financiamiento otorgado para este trabajo a través de los proyectos de apoyo a grupos de investigación G-1997000593 y G-2005000403, al IVIC, CONDES-LUZ y al INZIT por el financiamiento otorgado.

### Referencias bibliográficas

1. PARSEGAN V.A. Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists Cambridge University Press: Edición ed. New York. 2006.
2. ALVARADO Y., CALDERA-LUZARDO J., DE LA CRUZ C., FERRER-AMADO G., MICHELINA E., SILVA P. **J Solution Chem** 35 (1): 29-49. 2006.
3. ALVARADO Y., PEÑA-SUÁREZ J., CUBILLÁN N., LABARCA P., CALDERA-LUZARDO J., LÓPEZ-LINARES F. **Molecules** 10 (2): 457-474. 2005.
4. BARBOSA E., LAMPREIA I. **Can J Chem** 64 (2): 387-393. 1986.
5. KLOFUTAR C., PALJK S., GOLC-TEGER S. **Thermochim Acta** 196 (2): 401-413. 1992.
6. KOLLING O.W. **J Phys Chem** 100 (40): 16087-16091. 1996.
7. RUDAN-TASIC D., KLOFUTAR C. **Monatsh Chem** 135 (10): 1209-1224. 2004.
8. STOLYPIN V.F., MISHUSTIN, A.I. **Russ J Phy Chem** 61 (12): 1700-1703. 1987.
9. TERASAWA S.; ITSUKI, H.; ARAKAWA, S. **J Phys Chem** 79 (22): 2345-2351. 1975.
10. RUELLE P., FARINA-CUENDET A., KESSELRING U.W. **J Am Chem Soc** 118 (7): 1777-1784. 1996.
11. REISS H.; FRISCH H.L.; LEBOWITZ J.L. **J Chem Phys** 31 (2): 369-380. 1959.
12. GRAZIANO G. **J Chem Phys** 124 (13): 134507-4. 2006.
13. LEE B. **J Phys Chem** 87 (1): 112-118. 1983.
14. MILLERO F.J. **Chem Rev** 71 (2): 147-176. 1971.
15. REDLICH O. **J Phys Chem** 44 (5): 619-629. 1940.
16. BONDI A. **J Phys Chem hys Letters** 429 (4-6): 420-424. 2006.
17. STOLYPIN V.F., MISHUSTIN A.I., **Russ J Phys Chem** 61 (12): 1703-1705. 1987.
18. ALVARADO Y., BARICELLI J., CALDERA-LUZARDO J., CUBILLÁN N., FERRER-

- AMADO G., MARRERO-PONCE Y., MANCILLA V., ROCAFULL M., OJEDA-ANDARA J., THOMAS L., VERA-VILLALOBOS J., MORALES-TOYO M. **J Solution Chem** 40 (1): 26-39. 2011.
19. QIN Y., PRAUSNITZ J.M. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 45 (16): 5518-5523. 2006.
20. RIDDLE F.L., FOWKES F.M. **J Am Chem Soc** 112 (9): 3259-3264. 1990.
21. VYAS V. PRAMANA **J Phys** 70 (4): 731-738. 2008.
22. CÉOLIN R., LÓPEZ D.O., BARRIO M., TAMARIT J.L., ESPEAU P., NICOLAÏ B., ALLOUCHI H., PAPOULAR R. **Chem Phys Letters** 399 (4-6): 401-405. 2004.
23. TOMIYAMA T., UCHIYAMA S., SHINOHARA H. **Chem Phys Letters** 264 (1-2): 143-148. 1997.
24. LOZANO K., GASPAR-ROSAS A., BARRERA E.V. **Carbon** 40 (3): 271-276. 2002.
25. LI F., SONG Y., YANG K., LIU S., LI C. **Opt Commun** 145 (1-6): 53-56. 1998.
26. MUNN R.W., PETELENZ P. **Chem Phys Letters** 392 (1-3): 7-10. 2004.
27. MATUBAYASI N., LEVY R.M. **J Phys Chem** 100 (7): 2681-2688. 1996.
28. AMER M.S., BENNETT M., MAGUIRE J.F. **Chem Phys Letters** 457 (4-6): 329-331. 2008.