

# Aleaciones moleculares. Sincristalización en la serie de paradihalosustituidos del benceno

M<sup>a</sup> Teresa Calvet Pallàs

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

UNIVERSITAT DE BARCELONA  
FACULTAT DE CIENCIES GEOLOGIQUES

Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i  
Dipòsits Minerals

ALEACIONES MOLECULARES.  
SINCRISTALIZACION EN LA  
SERIE DE PARADIHALOSUBSTITUIDOS  
DEL BENCENO

Memoria presentada para optar al grado de doctor en  
Ciencias Geológicas por:

*M<sup>a</sup> TERESA CALVET PALLAS*

Dirigida por:

*Dr. MIQUEL ANGEL CUEVAS-DIARTE*

1 9 9 0

## CAPITULO IV

### SINCRISTALIZACION ENTRE DERIVADOS PARADISUBSTITUIDOS DEL BENCENO

Como ya hemos señalado en la introducción de esta memoria, el interés de nuestro equipo por comprender los mecanismos que gobiernan la sincristalización orgánica, nos ha llevado a estudiar diferentes familias de compuestos. En el capítulo dedicado a la noción de isomorfismo, hemos realizado un análisis de las diferentes series de compuestos estudiados hasta este momento, y las aportaciones que cada una de ellas ha significado.

En esta línea, el estudio de la serie de paradisubstituidos bencénicos se inició con la determinación de los sistemas entre los derivados con Cloro y Bromo:

- 1.-paradiclorobenceno-paradibromobenceno (Maiga, A.; 1983)
- 2.-paradiclorobenceno-parabromoclorobenceno (Labrador et al., 1987)
- 3.-parabromoclorobenceno-paradibromobenceno (Calvet et al., 1989)

Es sabido que en este tipo de compuestos el núcleo bencénico tiene un papel secundario en la miscibilidad, y que son precisamente las interacciones intermoleculares entre halógenos las que juegan un papel fundamental. La introducción de los derivados iodados, paracloroiodobenceno (pCIB) y parabromiodobenceno (pBIB) diversifica estas interacciones intermoleculares. De los siete nuevos sistemas binarios posibles, uno ya ha estado determinado anteriormente a esta memoria.

- 6.- parabromoclorobenceno-paracloroiodobenceno (Alcobé et al., 1988)

Volveremos a hacer referencia a estos cuatro sistemas en el capítulo VI, cuando hablemos de toda la serie en conjunto.

En la Tabla IV.1 se puede ver un cuadro donde hemos numerado todos los diagramas de fases binarios y donde los compuestos de partida que forman cada sistema se nombran en función de los dos halógenos substituyentes, siempre en posición para.

	pDCB	pDBB	pBCB	pCIB	pBIB
pDCB		1	2	4	7
pDBB			3	5	8
pBCB				6	9
pCIB					10
pBIB					

**TABLA IV.1:** Sistemas binarios posibles entre los derivados paradisubstituídos del benceno.

A continuación realizamos una descripción de cada uno de los diez sistemas binarios. Esta, está dividida en tres apartados: en primer lugar damos, el diagrama de fases experimental obtenido, a continuación un análisis cristalográfico a partir de los parámetros cristalino y un tensor de deformación composicional, para finalizar con un diagrama teórico.

En las tablas de energías y parámetros cristalinos, de los sistemas que presentan inmiscibilidad a temperatura ambiente, se han separado mediante una línea, los valores correspondientes a las soluciones sólidas metaestables, de los obtenidos en aleaciones estables a 293 K.

De los sistemas estudiados con anterioridad a esta memoria, realizamos una síntesis siguiendo el mismo esquema.

#### IV.1- SISTEMAS CON MISCIBILIDAD TOTAL

En esta categoría se incluyen los sistemas 2, 3, 6, 4, 8, 1 y 10, de los cuales los dos últimos presentan un dominio de inmiscibilidad. Estos últimos, se incluyen en este apartado, ya que poseen un dominio, antes de llegar a la fusión, en el que la miscibilidad entre los dos compuestos es completa, y serán descritos al final de este apartado.

#### IV.1.1- *p*DICLOROBENCENO - *p*BROMOCLOROBENCENO (*p*DCB-*p*BCB)

##### IV.1.1.a- Diagrama de fases

Este sistema, como ya se ha señalado en diversas ocasiones a lo largo de esta memoria, ha sido estudiado con anterioridad por nuestro equipo y una descripción exhaustiva del mismo se halla en las referencias **Labrador (1985)** y **Labrador et al. (1987)**. A continuación daremos sólo los rasgos más importantes del mismo.

Desde principios de siglo, a partir de los trabajos de **Bruni et al. (1900)**, este sistema era conocido por su miscibilidad en todas las proporciones. Estudios posteriores con análisis térmico o através de diversas espectroscopías, están de acuerdo con los autores anteriores. Son los trabajos de **Campbell et al. (1948)**, **Pasquier et al. (1981)**, **Klimusheva et al. (1977)**... etc.

Sin embargo, como ya hemos apuntado en el capítulo III el *p*DCB se presenta en tres fases polimórficas diferentes, de las cuales, la fase  $\alpha$  es isomorfa al *p*BCB.

La influencia de este polimorfismo en la miscibilidad de estos dos compuestos, fue estudiada por **Brandstätter (1948)**, que indicó la existencia de una invariante eutéctica a 326.9 K, con una composición eutéctica de 2.5% *p*BCB.

El estudio realizado por **Labrador (1985)** de la sincristalización entre las fases  $\alpha$  de estos dos compuestos, mostró que la miscibilidad es total sea cual sea la composición, desde temperatura ambiente hasta su fusión. La totalidad del diagrama de fases se muestra en la Figura IV.1; en ella podemos constatar que el dominio sólido-líquido ( $\alpha$ +L) es extremadamente estrecho; su anchura no supera 1 K. Por otro lado, podemos observar un dominio de existencia muy estrecho para las aleaciones tipo  $\beta$ , también para el dominio bifásico ( $\alpha$ + $\beta$ ), cuya intersección con el dominio sólido líquido se traduce por una invariante eutéctica muy estrecha, cuya temperatura es de 325 K y las composiciones extremas de 1.3 a 2.5% en *p*BCB.

La Figura IV.2, muestra la variación de la energía de fusión de las aleaciones en función de su composición. En ella podemos observar que esta variación es continua y que esta situada por debajo de la variación lineal entre los valores correspondientes al *p*DCB y al *p*BCB. Esta desviación es máxima para la composición 50% *p*BCB alcanzando 355 J.mol<sup>-1</sup>.

Los valores concretos de temperaturas y de energías de fusión para todas las aleaciones analizadas pueden hallarse en las Tablas IV.2 y IV.3.

%	$T_{\text{sol}}$ (K)	$T_{\text{liq}}$ (K)
pDCB	325.7±0.4	
10	325.7±0.2	325.8±0.2
20	326.3±0.2	326.3±0.4
30	327.2±0.3	327.3±0.3
40	328.5±0.4	328.8±0.3
50	329.3±0.3	329.6±0.3
60	330.7±0.4	331.3±0.3
70	331.9±0.2	332.4±0.2
80	333.6±0.3	334.2±0.4
90	335.2±0.3	335.5±0.4
pBCB	337.1±0.3	

TABLA IV.2: Temperaturas de solidus y liquidus de la fase  $\alpha$  en el sistema pDCB-pBCB

%	$d$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
pDCB	1.516	17740±180	182.9±1.9
10	1.559	17730±160	182.5±1.6
20	1.599	17880±160	183.4±1.6
30	1.636	17900±200	182.6±2.0
40	1.675	17710±270	180.0±2.7
50	1.715	17880±200	181.2±2.0
60	1.755	17590±290	177.7±2.9
70	1.797	17700±180	178.6±1.8
80	1.833	17990±250	180.6±2.5
90	1.873	18030±110	180.6±1.1
pBCB	1.911	18570±140	185.4±1.4

TABLA IV.3: Entalpías de fusión del sistema pDCB-pBCB.

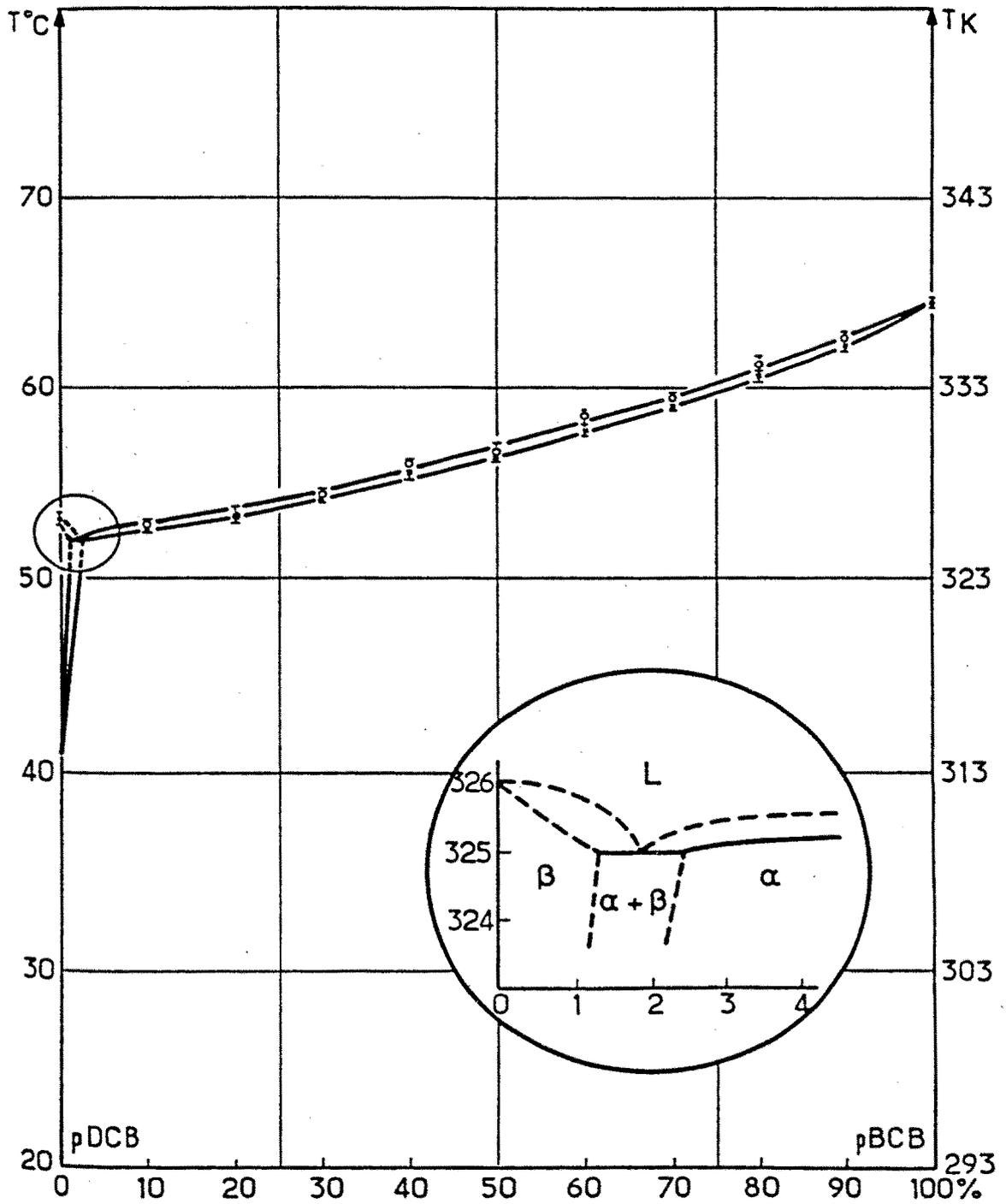


FIGURA IV.1: Diagrama de fases experimental del sistema pDCB-pBCB

Esta entalpía de fusión de las soluciones sólidas es importante no tan sólo desde el punto de vista del rendimiento energético, sino también porque podemos asociar su desviación respecto de la linealidad al término entálpico de la energía de Gibbs de exceso de estas aleaciones, magnitud que nos permitirá realizar un análisis termodinámico de los diagramas.

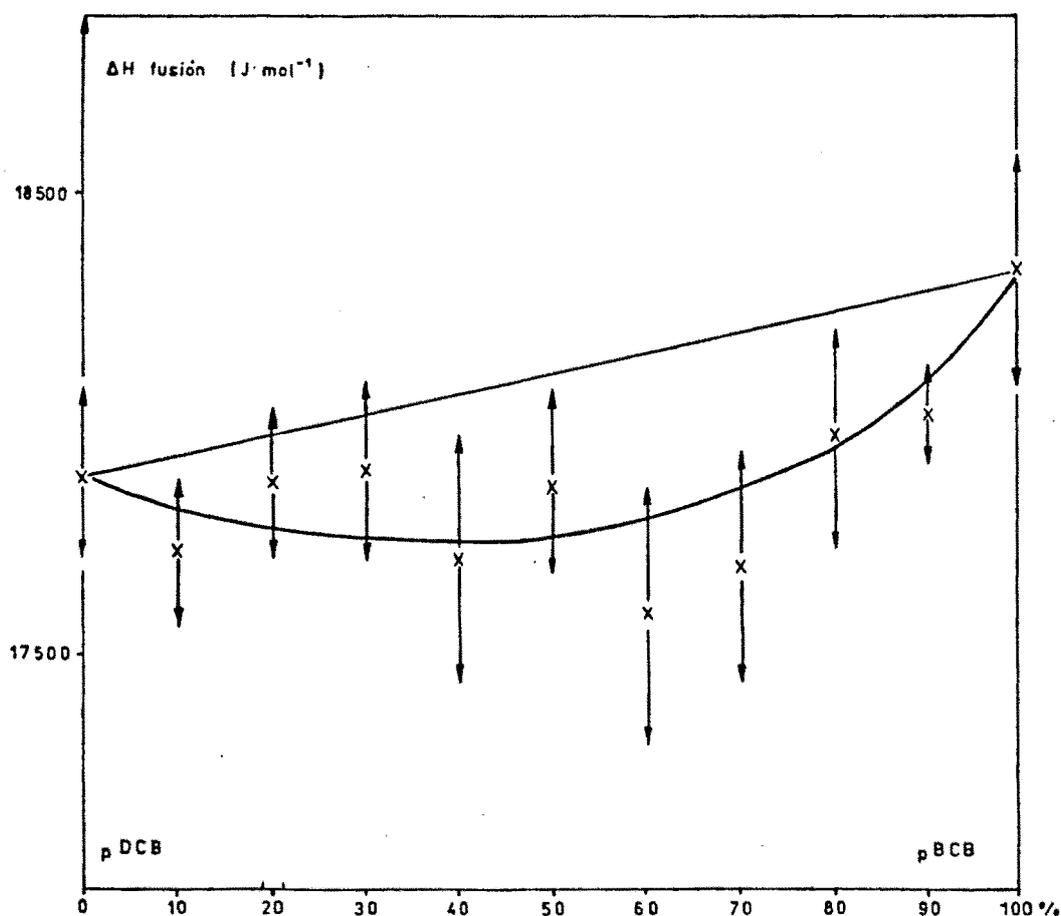


FIGURA IV.2.: Variación de la entalpía de fusión de las aleaciones del sistema pDCB-pBCB.

**IV.1.1.b- Análisis Cristalográfico**

Este análisis se ha llevado a cabo a través del cálculo de los parámetros cristalinicos de las soluciones sólidas del sistema, a partir de los espectros de difracción de polvo cristalino realizados a 293 K.

La figura IV.3, muestra la evolución de estos parámetros en función de la composición, y los valores concretos en la Tabla IV.4. En primer lugar podemos observar que el volúmen de la celda cristalina del pBCB es mayor que la del pDCB, y que este aumento viene dado fundamentalmente por el parámetro *a* y en menor medida por *c*. El parámetro *b* y al ángulo  $\beta$  son practicamente iguales.

%	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
pDCB	14.792(6)	5.839(2)	4.036(2)	112.52(4)	322.0(3)
10	14.806(6)	5.838(2)	4.038(1)	112.52(3)	322.5(2)
20	14.845(2)	5.840(2)	4.042(1)	112.48(2)	323.7(2)
30	14.890(3)	5.848(3)	4.046(2)	112.53(2)	325.4(2)
40	14.930(2)	5.844(1)	4.051(1)	112.48(1)	326.6(1)
50	14.963(2)	5.842(2)	4.058(1)	112.51(1)	327.7(1)
60	15.004(3)	5.840(2)	4.059(1)	112.48(2)	328.6(2)
70	15.033(3)	5.843(2)	4.062(1)	112.47(2)	329.2(2)
80	15.065(2)	5.844(1)	4.065(1)	112.48(2)	330.7(1)
90	15.101(2)	5.844(1)	4.066(1)	112.51(1)	331.5(1)
pBCB	15.134(4)	5.843(2)	4.073(1)	112.53(1)	332.7(3)

**TABLA IV.4.:** Parámetros cristalinicos del sistema pDCB-pBCB

Al introducir moléculas de pBCB la celda se expande, pero de tal forma que los parámetros *b* y *c* se sitúan sobre la recta de Vegard o de idealidad cristalográfica, como hemos definido en el capítulo II. El ángulo  $\beta$  presenta una ligera desviación negativa, aunque en algunos casos las barras de error llegan a intersectar la recta de idealidad. Finalmente el parámetro *a*, en el que podemos constatar una ligera desviación negativa en las aleaciones ricas en pDCB, y una variación lineal para composiciones superiores a un 40% en pBCB; la variación particular de este parámetro se refleja en la del volúmen de la celda, que muestra la misma evolución.

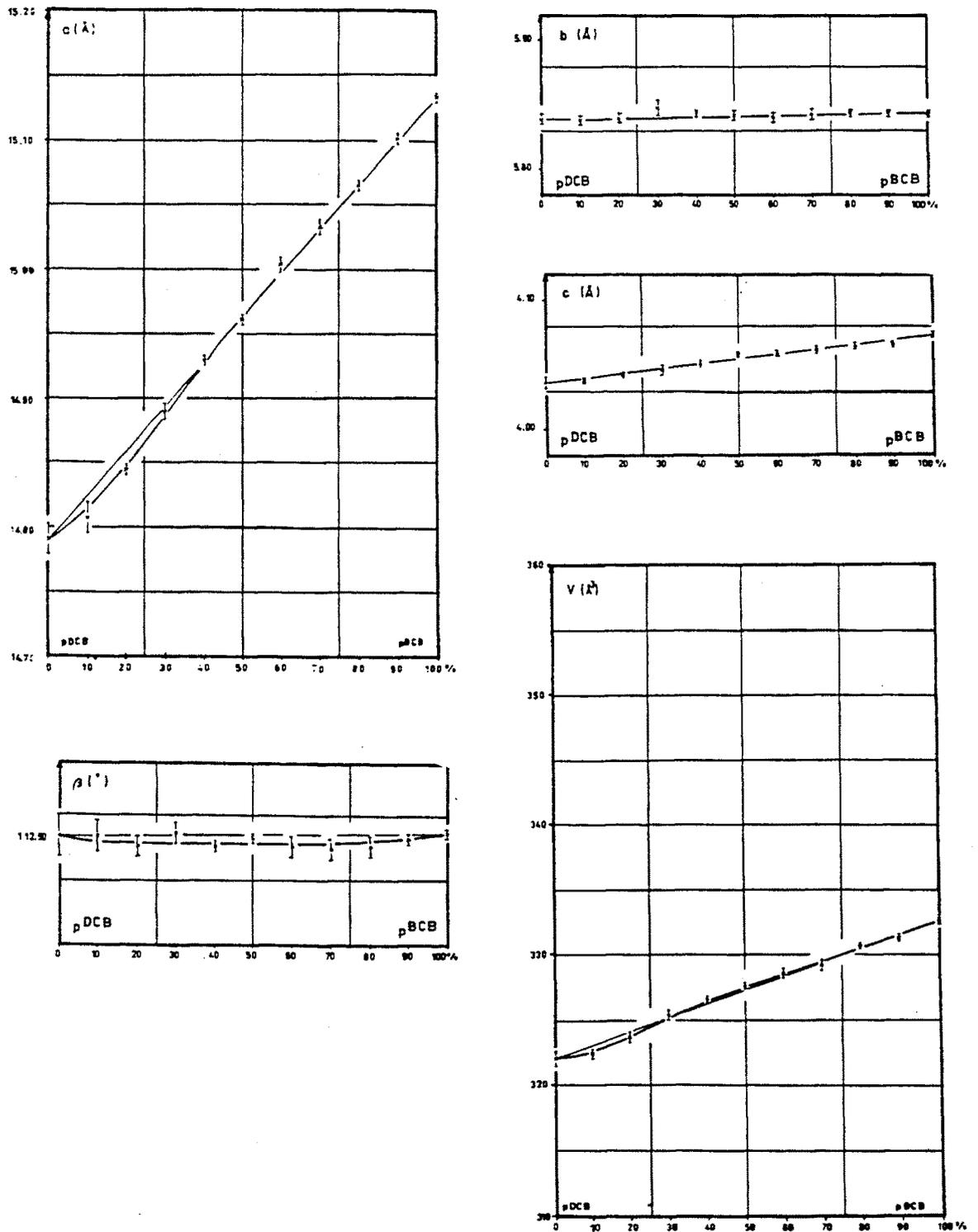


FIGURA IV.3: Variación de los parámetros cristalinos con la composición del sistema pDCB-pBCB.

Las variaciones relativas de estos parámetros, nos confirman las desviaciones descritas anteriormente. Oscilaciones negativas y positivas para los parámetros **b** y **c**, resultando nulas en su conjunto; una desviación ligeramente negativa para el ángulo  $\beta$ , que se puede considerar sin significación y una desviación negativa en el parámetro **a** en aleaciones ricas en pDCB, que no supera un 0.1% y que es máxima en la composición 15% pBCB; esa desviación se anula a partir del 40% en pBCB. Finalmente la variación relativa del volumen cristalino, que es practicamente igual a la señalada en el parámetro **a** (Figura IV.4).

Así, la introducción de moléculas de pBCB en el edificio del pDCB distorsiona muy poco el edificio original, y sólo cuando la sustitución llega a ser importante se producirá un aumento significativo en el parámetro **a**, pero siempre siguiendo la recta de Vegard.

Esta idealidad cristalográfica se refleja en el tensor de deformación composicional, para cuyo cálculo hemos supuesto una variación lineal en todos los parámetros.

Los valores de los tres coeficientes principales, y del ángulo  $\varphi$  entre  $K_1$ , coeficiente de deformación máxima, y el parámetro **a**, son constantes en todo el margen de composición (figura IV.5), siendo sus valores los siguientes:

$$\begin{aligned} K_1 &= 0.30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ K_2 &= 0.01 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ K_3 &= 0.10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

el ángulo  $\varphi$  es igual a  $-12^\circ$ .

Los valores de anisotropía, de las relaciones  $K_1/K_2$  y  $K_2/K_3$ , y por lo tanto de la suma  $K_v$ , son obviamente constantes también. Los valores son:

Anisotropía	$K_1/K_3$	$K_2/K_3$	$K_v$
$2.2 \text{ mol}^{-1}$	2.9	0.1	$3.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$

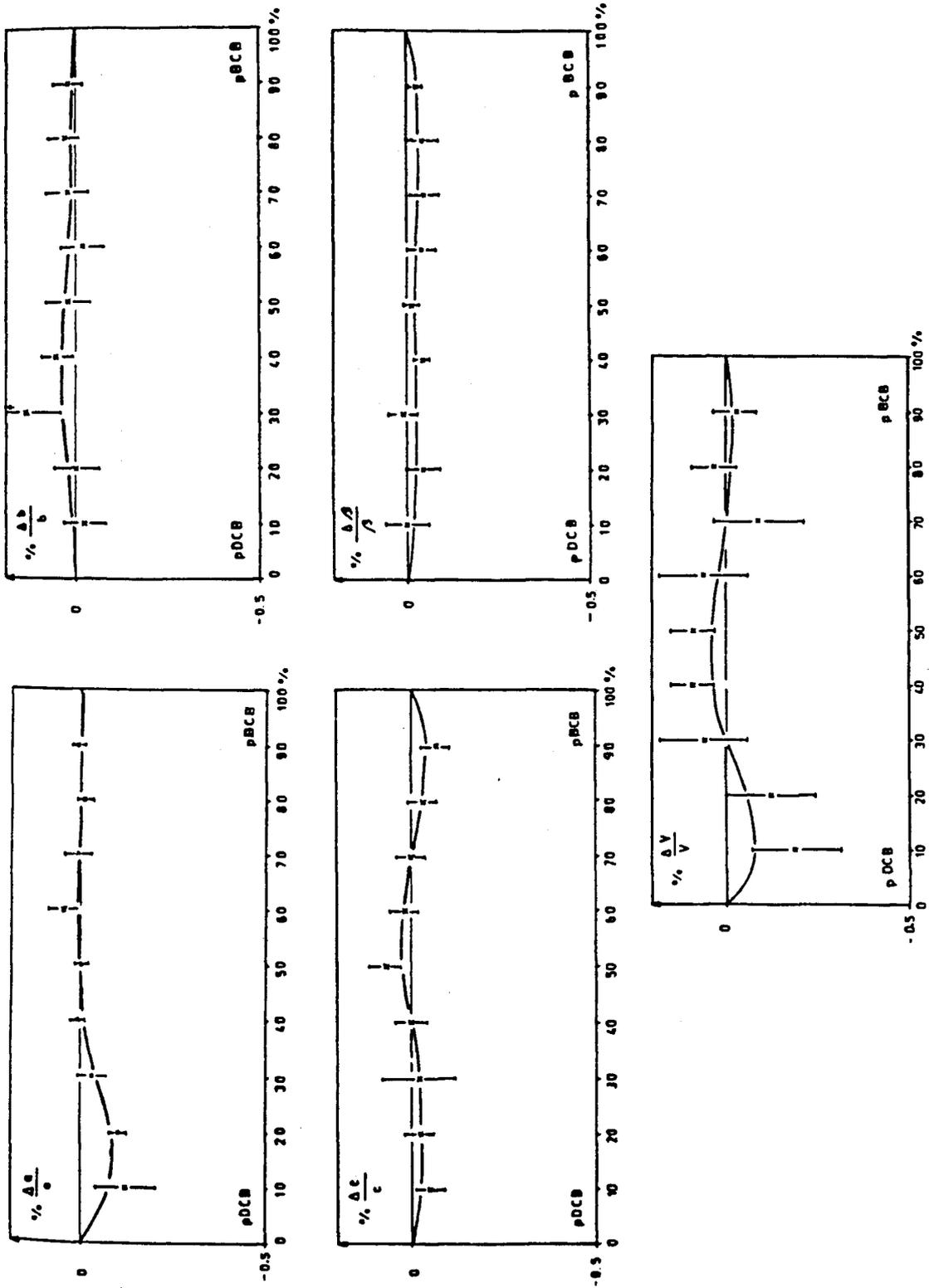


FIGURA IV.10: Variaciones relativas de los parámetros cristalinicos de las aleaciones del sistema pDCB-pBCB.

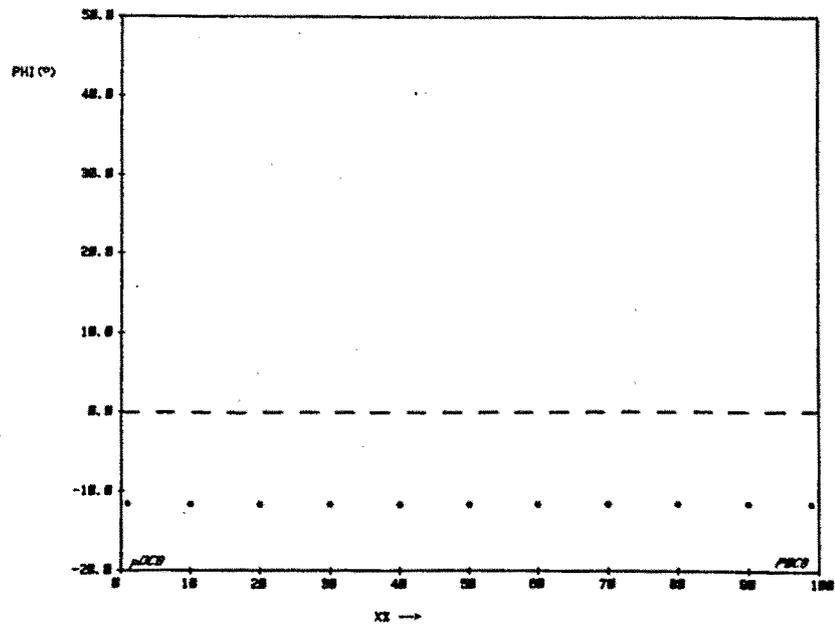
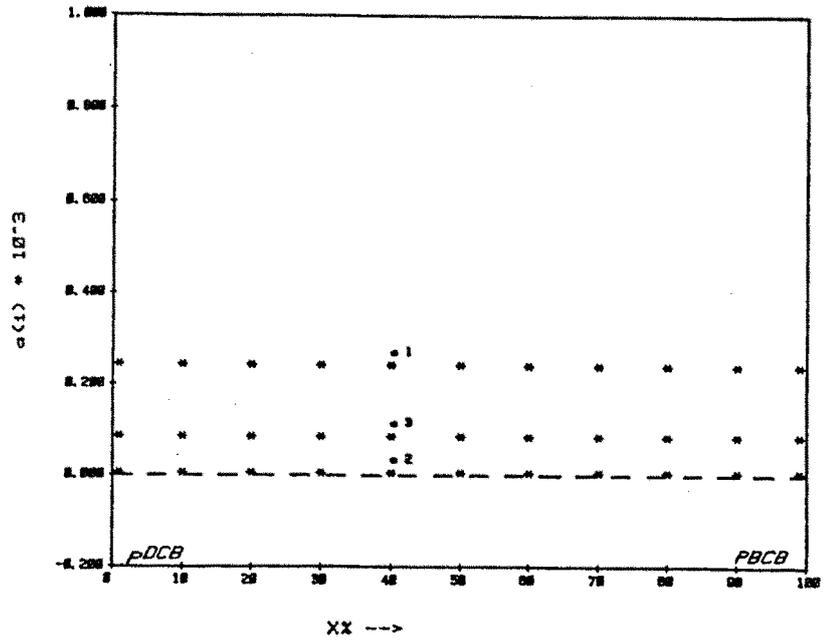


FIGURA IV.5: Tensor de deformación composicional del sistema pDCB-pBCB.

En primer lugar podemos observar que la deformación al introducir una molécula con un átomo de bromo y otro de cloro, es la misma en todo el margen de composiciones; esta deformación es prácticamente nula en la dirección del parámetro  $b$ , tiene lugar casi exclusivamente en la dirección de  $K_1$ , que forma un ángulo pequeño con la del parámetro  $a$ . Podemos ir un poco más lejos. La estructura de estos compuestos puede ser descrita, como un empaquetamiento de moléculas paralelas al plano (001), según la dirección de  $[h00]$ , en donde los contactos entre halógenos son más cortos. En el proceso de sustitución molecular, son estas interacciones intermoleculares las que se modifican. Así, en este sistema, las modificaciones de estas interacciones se producen fundamentalmente en una dirección próxima de  $a$ .

#### IV.1.1.c- Diagrama teórico

La posibilidad de obtener un diagrama teórico que corrobore e incluso proporcione nuevos datos termodinámicos, de las fases presentes en un diagrama de fase, constituye una nueva forma de análisis de la sincristalización.

El método utilizado para calcular los diagramas de fases es el propuesto por el profesor Oonk del Laboratorio de Utrecht. Al final de esta memoria, hemos incluido un anexo, en el cual se dan unas breves nociones termodinámicas, así como una descripción del método de cálculo. A continuación nos limitaremos a dar los resultados obtenidos a partir del cálculo y compararlos con los experimentales, ya descritos.

En el cálculo del diagrama de fases del sistema pDCB-pBCB, hemos obtenido por la aproximación de isodimorfismo. Para ello se ha procedido en dos etapas. En una primera se ha calculado el dominio bifásico sólido+líquido las aleaciones  $\alpha$ , a través del programa LIQFIT (Jacobs et al, 1987). Este programa no sólo calcula un diagrama teórico, sino que además proporciona la energía libre de exceso de las fases sólidas. Recordemos que las soluciones sólidas pueden ser ideales, cuando las moléculas son totalmente intercambiables y la energía interna del cristal permanece invariable por la sustitución. Sin embargo, en general la formación de una solución sólida implica un término de energía libre adicional, que se denomina  $G_{\text{exceso}}$ . Esta  $G_{\text{exceso}}$  puede expresarse en forma polinomial, o de Redlich-Kister. A través del programa LIQFIT, y con la hipótesis de que la fase líquida es ideal, podemos obtener los coeficientes de la expresión polinómica siguiente:

$$G_{\text{exceso}}^S(x) = x(1-x) \left\{ c_1 + (1-2x) c_2 + (1-2x)^2 c_3 + (1-2x)^3 c_4 \dots \right\}$$

La Tabla IV.5, muestra los valores de temperatura y entropía de fusión de las fases  $\alpha$  de los compuestos de partida, así como los parámetros de la expresión de Redlich-Kister de la energía libre de exceso de la fase sólida obtenida. La temperatura y la entropía de fusión hipotética de la fase  $\alpha$  del pDCB, se han obtenido a partir de los datos experimentales de la transición  $\alpha \rightarrow \beta$  y de la fusión de la fase  $\beta$

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$c_3$	$c_4$
pDCB	325.88	54.94				
			457.42	84.64	198.70	207.11
pBCB	337.10	55.09				

TABLA IV.5.: Parámetros termodinámicos de las fases  $\alpha$ .

En una segunda etapa, se ha calculado el dominio sólido+líquido para las fases  $\beta$ , también a través del programa LIQFIT. Para ello, se ha supuesto la fusión de una fase metaestable triclinica  $\beta$  en el pBCB. La temperatura y entropía de esta fase hipotética se determina por sucesivas aproximaciones; es decir, cálculos consecutivos con el programa LIQFIT, hasta llegar al mejor acuerdo entre los puntos experimentales y calculados. Como punto de referencia, realizamos la hipótesis de que la variación de entropía de fusión no será muy diferente a la de la fase  $\beta$  del pDCB. La Tabla IV.5, muestra los parámetros termodinámicos de estas fases triclinicas, así como los coeficientes de Redlich-Kister de la energía libre de exceso para las fases sólidas ( $G_{\text{exceso}}^S$ ).

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$ (J·mol <sup>-1</sup> )
pDCB	325.98	54.42		
			-1000.00	-202.00
pBCB	295.00	49.00		

TABLA IV.6.: Parámetros termodinámicos de la fase  $\beta$ .

La Figura IV.6, muestra el diagrama calculado a través del programa PROPHASE (Duijneveldt et al, 1988), y con los datos termodinámicos anteriores. Como puede observarse el acuerdo entre experiencia y cálculo es excelente. Por otro lado, hemos de remarcar que los valores relativamente de los coeficientes de Redlich-Kister de  $G_{\text{exceso}}$ , en las soluciones sólidas tipo  $\alpha$  de este sistema vienen a confirmar la idealidad determinada desde el punto de vista cristalográfico.

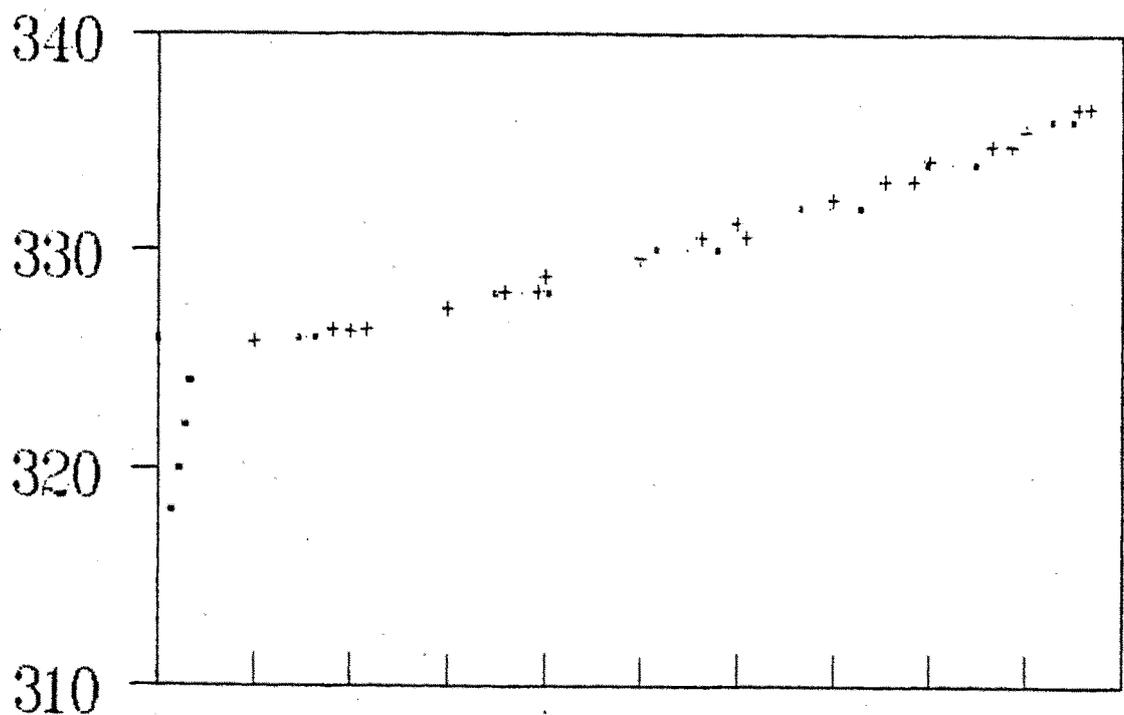


FIGURA IV.6: Diagrama calculado del sistema pDCB-pBCB (+ puntos experimentales).

#### IV.1.2- pBROMOCLOROBENCENO-pDIBROMOBENCENO (pBCB-pDBB)

##### IV.1.2.a-Diagrama de fases

Los trabajos realizados sobre estos dos compuestos y a los que nos hemos referido en el capítulo anterior, han mostrado la ausencia de transiciones polimórficas. Desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta su fusión, se presentan en una fase monoclinica  $\alpha$ ,  $P2_1/a$ , con  $Z = 2$ , isomorfa a la del pDCB. Recordemos que en el pBCB esto implica una entidad estadística y un desorden orientacional.

Nigam et al, (1970) mediante calorimetría, determinan un dominio sólido-líquido para la fusión de las aleaciones de este sistema. Posteriormente, Klimusheva et al (1971) realizan estudios de los espectros de absorción de estas aleaciones, concluyendo que estos compuestos pueden formar soluciones sólidas sustitucionales en un amplio margen de composición.

El estudio de la miscibilidad de estos dos compuestos constituye un trabajo previo de nuestro equipo, Calvet et al, (1989), cuyos resultados son concordantes con los anteriores, y que resumimos a continuación.

La difracción de Rayos X a 293 K muestra que a esta temperatura y en todo el margen de composición, es estable una sola fase sólida.

El análisis térmico de estas aleaciones, mediante la técnica DSC y empleando el método de los "factores de forma" ya descrito, ha permitido conocer las temperaturas correspondientes a las curvas sólidas y líquidas (Tabla IV.7).

%	T <sub>sol</sub> (K)	T <sub>liq</sub> (K)
pBCB	337.1±0.3	
10	337.2±0.6	337.2±0.6
20	338.5±0.3	339.2±0.3
30	340.1±0.6	341.9±0.4
40	342.2±0.6	344.5±0.4
50	344.5±0.3	374.4±0.4
60	347.3±0.5	349.3±0.3
70	350.5±0.6	352.0±0.5
80	352.9±0.6	353.7±0.4
90	355.3±0.3	355.7±0.4
pDBB	359.6±0.3	

TABLA IV.7: Temperaturas de solidus y liquidus de la fase  $\alpha$  en el sistema pBCB-pDBB.

La figura IV.7, muestra el diagrama T-X representado a partir de estos datos experimentales. Como se puede observar corresponde a un sistema con miscibilidad total, en el que la zona de equilibrio bifásico sólido-líquido es estrecho, pero más ancho que en el

sistema anterior (pDCB-pBCB). La diferencia entre la temperatura del solidus y del liquidus es máxima en la composición equimolar, y no llega a superar 3 K.

Por otro lado, las energías molares que intervienen en la fusión de estas soluciones sólidas entre pBCB y pDBB se hallan en la Tabla IV.8. En la figura IV.8, presentamos la evolución de las mismas con la composición, respecto de la recta que une los valores de estas energías en los compuestos de partida. Como podemos observar, todos los valores se sitúan por debajo de la recta de linearidad, siendo máxima esta desviación en la aleación 50% pDBB y con un valor de  $130 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; a pesar de ello, hemos de constatar que las barras de error llegan a intersectar la recta de linearidad en la mayoría de los valores.

%	d ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
pBCB	1.911	18570±140	185.4±1.4
10	1.947	18677±194	185.6±1.9
20	1.984	18714±143	185.3±1.4
30	2.024	18675±306	184.6±3.0
40	2.058	18837±206	185.3±2.0
50	2.096	19266±397	189.0±3.9
60	2.134	19308±381	188.9±3.7
70	2.172	19431±216	189.6±2.1
80	2.209	19743±261	192.1±2.5
90	2.249	20154±397	195.8±3.9
pDBB	2.288	20220±510	196.1±4.9

TABLA IV.8: Entalpías de fusión del sistema pBCB-pDBB

#### IV.1.2.b- Análisis Cristalográfico

Este análisis se basa en la variación de la celda cristalina con la composición, a través de los parámetros cristalinos calculados por afinamiento por mínimos cuadrados de los espaciados obtenidos de los diagramas de difracción de Rayos X, tal como hemos descrito en el capítulo II.

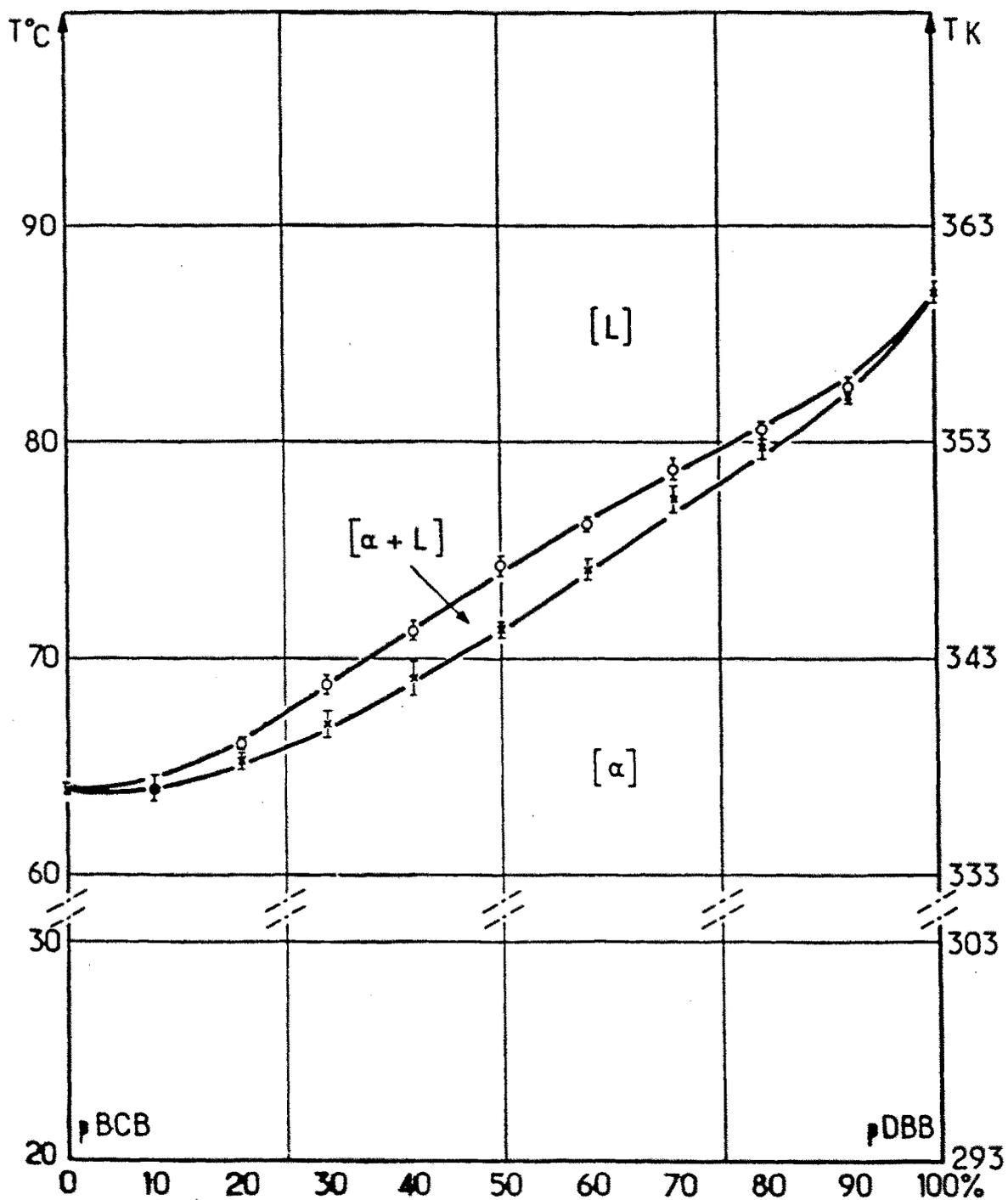
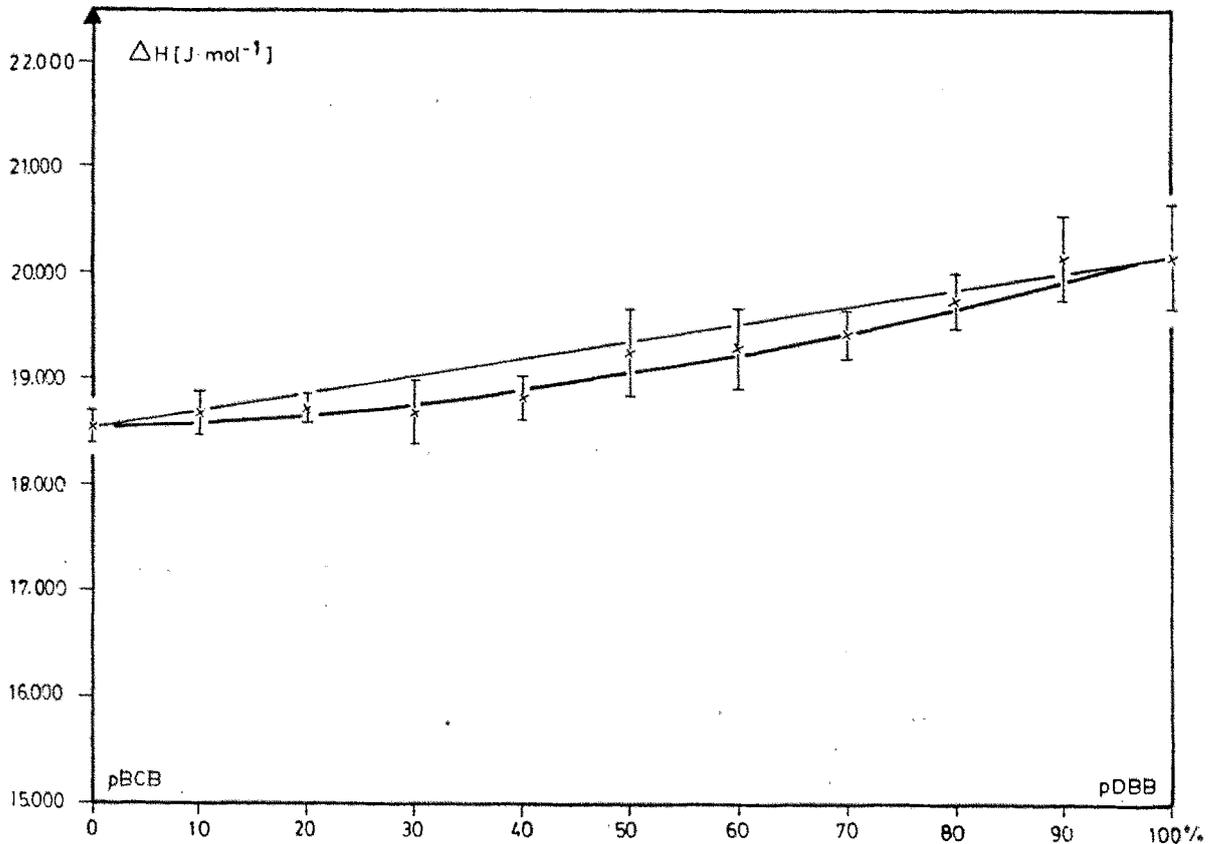


FIGURA IV.7: Diagrama de fases experimental del sistema pBCB-pDBB.



**FIGURA IV.8:** Variación de la entalpía de fusión del sistema pBCB-pDBB

La Tabla IV.9, contiene los valores de estos parámetros para todas las aleaciones analizadas, nueve en total. A priori, la evolución lineal entre pBCB y el pDBB, será en aumento, a excepción del parámetro  $b$ .

La figura IV.9, representa la evolución de los parámetros cristalinos de estas aleaciones en función de su contenido en pDBB. En ella podemos remarcar que el parámetro  $a$  muestra una desviación positiva respecto del comportamiento ideal y casi simétrica a la composición molar 50% pDBB. Los parámetros  $b$  y  $c$  muestran pequeñas oscilaciones en torno a los valores de la recta de "Vegard", pero las barras de error calculadas hacen que no sean significativas, por lo que se les puede asignar un comportamiento ideal. Una evolución similar muestra el ángulo  $\beta$ , en el que se podría señalar una ligera desviación positiva en las aleaciones próximas al pBCB, pero que no llega a ser significativa. La variación del volumen de la celda es idéntica a la del parámetro  $a$ .

%	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å <sup>3</sup> )
pBCB	15.134(4)	5.843(2)	4.073(1)	112.53(1)	332.7(3)
10	15.176(6)	5.847(3)	4.078(2)	112.57(3)	334.2(4)
20	15.222(7)	5.847(3)	4.083(2)	112.60(3)	335.5(4)
30	15.260(5)	5.839(2)	4.084(2)	112.57(1)	336.1(3)
40	15.298(4)	5.845(3)	4.091(2)	112.60(2)	337.7(3)
50	15.340(4)	5.844(2)	4.092(2)	112.60(2)	338.7(3)
60	15.370(5)	5.843(2)	4.097(2)	112.62(2)	339.6(3)
70	15.404(6)	5.840(2)	4.100(2)	112.67(2)	340.4(3)
80	15.437(5)	5.842(2)	4.103(2)	112.66(2)	341.4(3)
90	15.468(4)	5.838(2)	4.104(2)	112.70(2)	341.9(3)
pDBB	15.487(2)	5.836(2)	4.108(1)	112.74(1)	342.5(3)

**TABLA IV.9:** Parámetros cristalinos del sistema pBCB-pDBB

Las desviaciones relativas  $\Delta p_i$  de estos parámetros, que como hemos visto, vendrían a significar los parámetros de exceso cristalográficos, confirman las evoluciones descritas anteriormente. Una desviación positiva y máxima en la composición equimolar para el parámetro a, aunque no supere un 0.20%, se puede marcar una ligera desviación positiva en los parámetros b y c, aunque teniendo en cuenta las barras de error no es significativa; lo mismo en el ángulo  $\beta$ , es decir, un comportamiento ideal. Finalmente, el volumen cristalino que incluye las evoluciones de todos los parámetros, muestra la misma tendencia que hemos definido en el parámetro a, positiva y simétrica respecto a la composición 50% pBB, en la que alcanza una desviación relativa de 0.30% (Figura IV.10).

Desde el punto de vista cristalográfico, cuando el contenido de pDBB de las aleaciones aumenta, hay un incremento regular del volumen cristalino; sin embargo, esta expansión no es isotrópica, ya que ésta se produce fundamentalmente por el aumento del parámetro a.

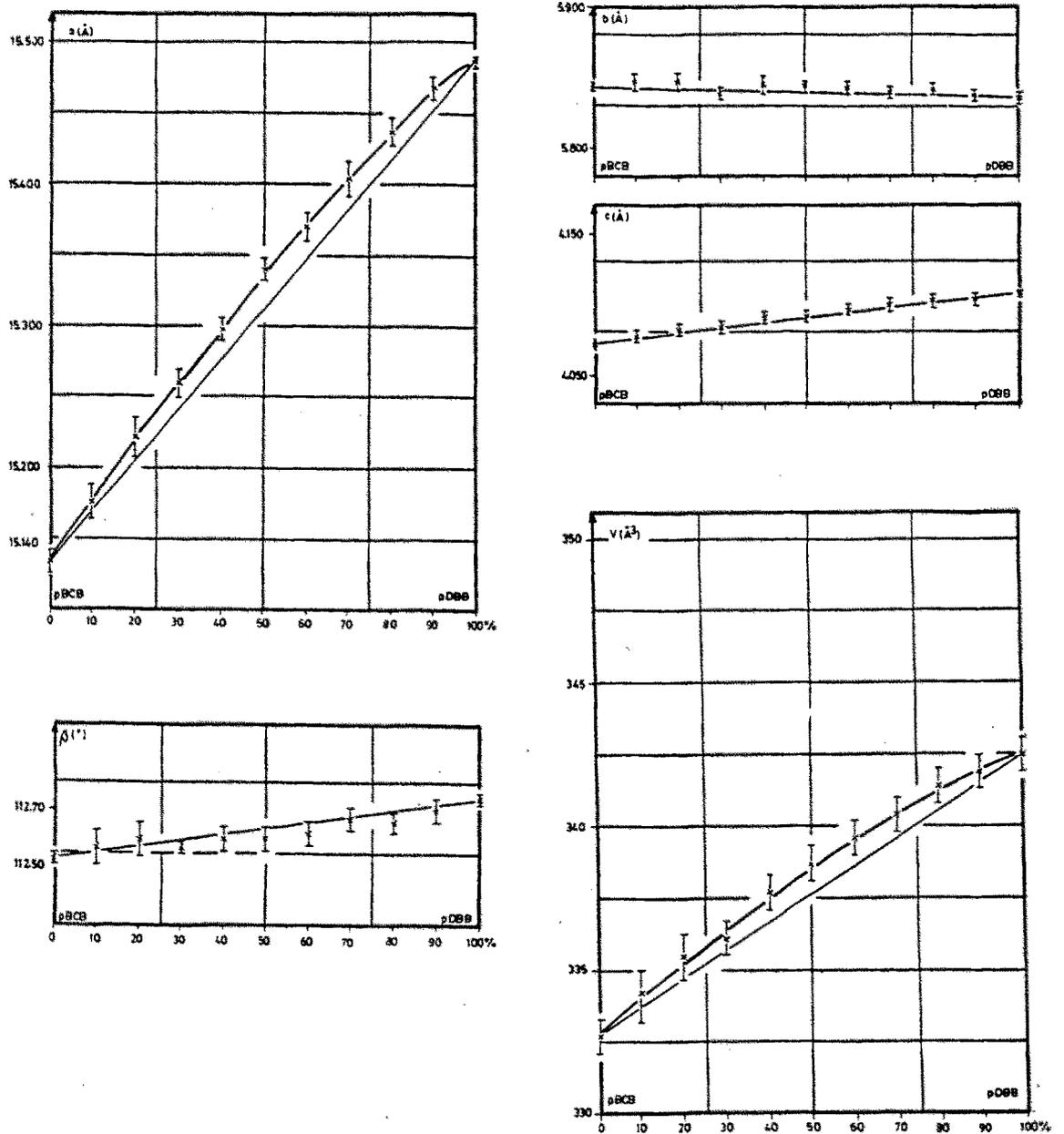


FIGURA IV.9: Variación de los parámetros cristalinos con la composición del sistema pBCB-pDBB.

El análisis de la deformación cristalina por la sustitución molecular se ha realizado a partir del tensor de deformación composicional. Para calcular los coeficientes del mismo se han asignado un polinomio de segundo grado a la variación del parámetro  $a$ ,  $c$  y volumen, uno de tercer grado para el ángulo  $\beta$  y finalmente en parámetro  $b$  se ha asumido una variación lineal.

La representación de los coeficientes principales de este tensor de deformación composicional y del ángulo entre la dirección del parámetro  $a$  y  $K_1$ , o coeficiente de deformación máxima, se halla en las figuras IV.11.

En primer lugar vemos dos comportamientos diferentes según la dirección:  $K_1$  y  $K_3$  disminuyen significativamente mientras que  $K_2$  permanece constante y siempre negativo. Sus valores extremos son los siguientes:

$$\begin{aligned} 0.30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} > K_1 > 0.20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ K_2 = -0.01 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ 0.10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} > K_3 > 0.02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

El ángulo  $\varphi$  aumenta de  $-5^\circ$  en las aleaciones ricas en pBCB a  $7^\circ$  en el otro extremo, siendo  $0^\circ$  a aproximadamente la composición de un 82% pDBB. Hemos de remarcar, sin embargo, que este aumento se produce a partir de la aleación 35% pDBB; en las aleaciones más ricas en pBCB que ésta, el  $\varphi$  es casi constante, e incluso disminuye ligeramente. Si observamos los valores de anisotropía y de las relaciones entre los coeficientes principales  $K_1/K_3$  y  $K_2/K_3$ , que damos a continuación, podemos constatar que son iguales en las dos primeras composiciones, mientras que en la tercera los valores son significativamente superiores.

%pDBB	Anisotropía	$K_1 / K_3$	$K_2 / K_3$
20	2.37	3.2	-0.2
50	2.40	3.2	-0.2
80	2.55	4.1	-0.3

La suma de los tres coeficientes principales,  $K_v$  lógicamente disminuye, de  $0.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$  a  $0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ .

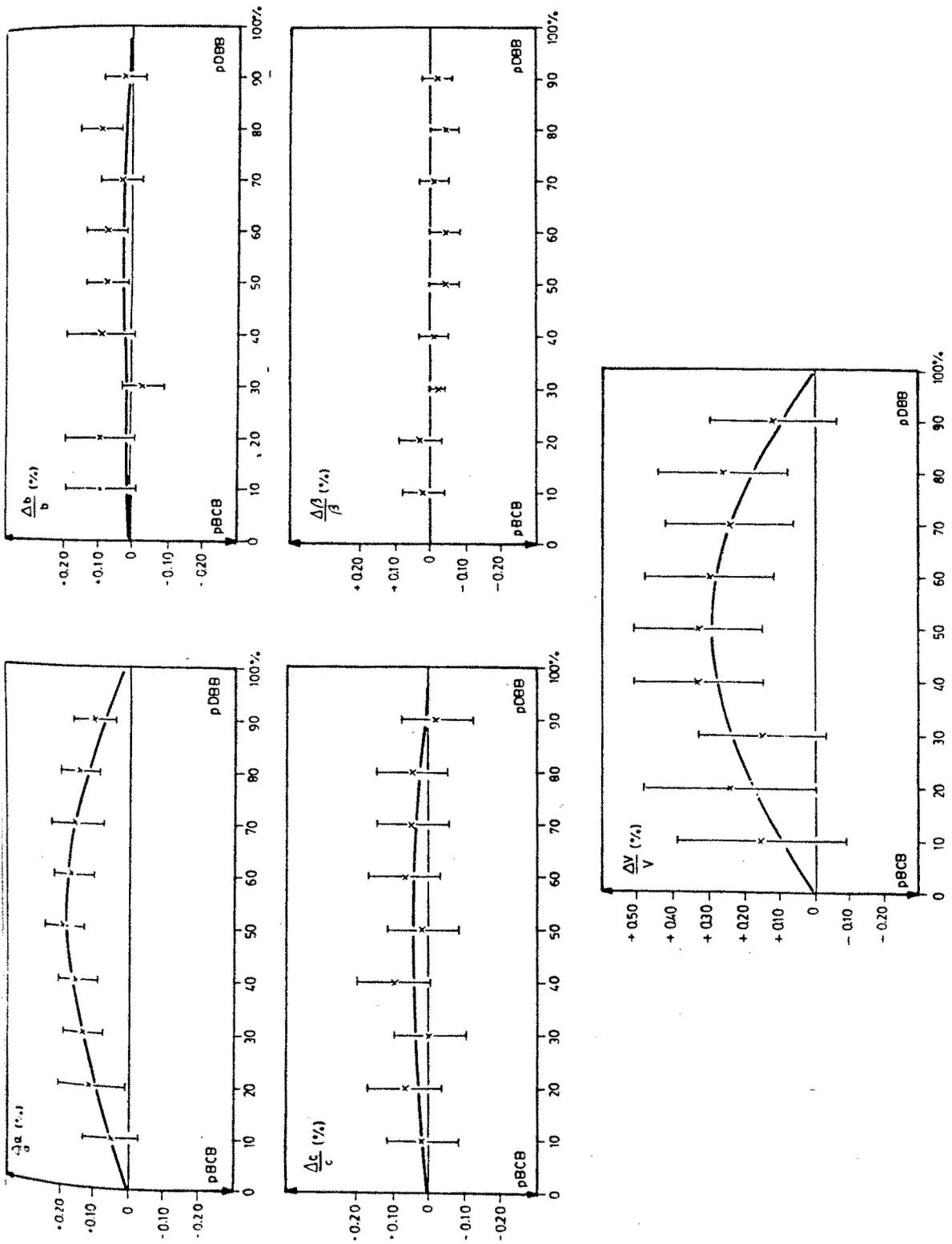


FIGURA IV.10: Variaciones relativas de los parámetros cristalinicos de las aleaciones del sistema pBCB-pDBB.

A partir de estos resultados podemos concluir que la sustitución de una molécula de pDBB provoca una deformación mayor en los edificios cristalinos de aleaciones cuya composición es cercana al pBCB. Esta, se produce principalmente en la dirección de  $K_1$ , que forma un pequeño ángulo con el parámetro  $a$ . En la dirección de  $c^*$ , la deformación es mucho menor, llegando a ser casi nula en composiciones muy ricas en pDBB. En la dirección del eje binario y en todo el margen de composiciones se produce una contracción muy débil de la estructura.

Por otro lado, si lo comparamos con el sistema anterior (pDCB-pBCB), vemos que los coeficientes del tensor de deformación composicional, tienen el mismo orden de magnitud, y en ambos casos la deformación cristalina se produce básicamente en la dirección de  $[h00]$  del parámetro  $a$ . No debemos olvidar que ésta es una dirección muy característica en este tipo de compuestos, en la que los contactos entre halógenos fundamentales en el proceso de sustitución, son más próximos.

#### IV.1.2.c- Diagrama teórico

El cálculo de un equilibrio teórico sólido+líquido, se ha llevado a cabo a través del programa LIQFIT, con los parámetros termodinámicos de la Tabla IV.10. En ésta, también mostramos los coeficientes de Redlich-Kister de la  $G^S_{\text{exceso}}$ , para las soluciones sólidas de este sistema. El mejor acuerdo entre la curva liquidus experimental y teórico, se ha conseguido para una expresión polinómica de  $G^S_{\text{exceso}}$  con cuatro coeficientes.

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
				(J·mol <sup>-1</sup> )		
pBCB	337.10	55.09				
pDBB	359.60	56.23	600.45	558.16	895.23	-999.96

TABLA IV.10.: Parámetros termodinámicos del sistema pBCB-pDBB.

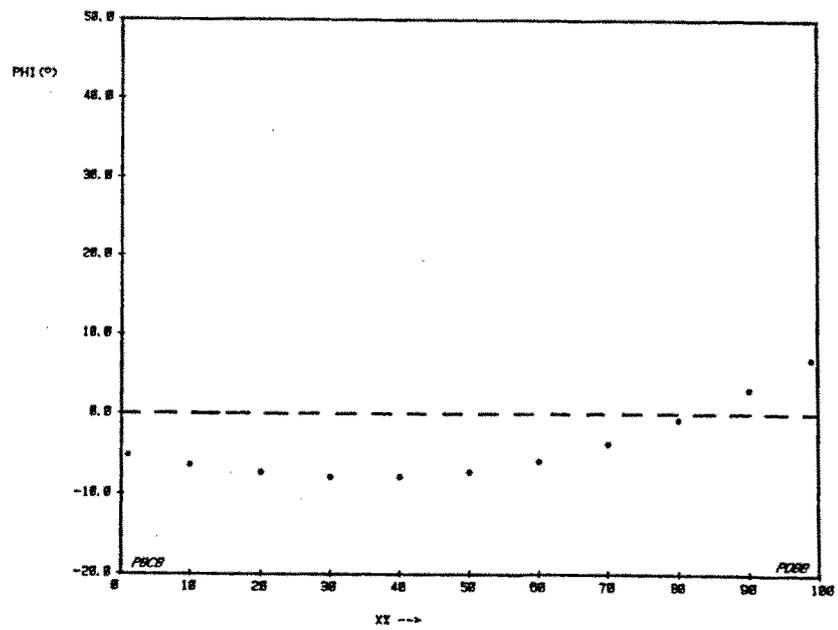
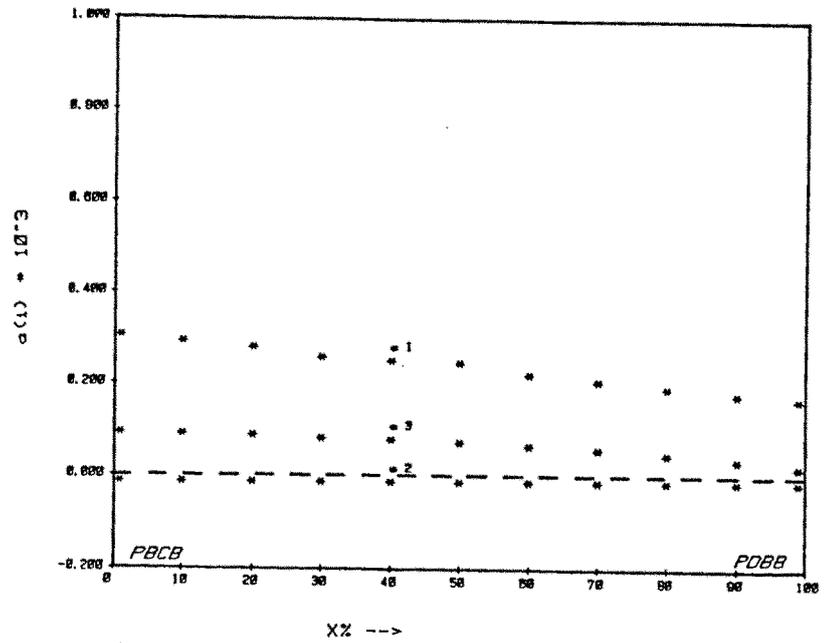


FIGURA IV.11: Tensor de deformación composicional del sistema pBCB-pDBB.

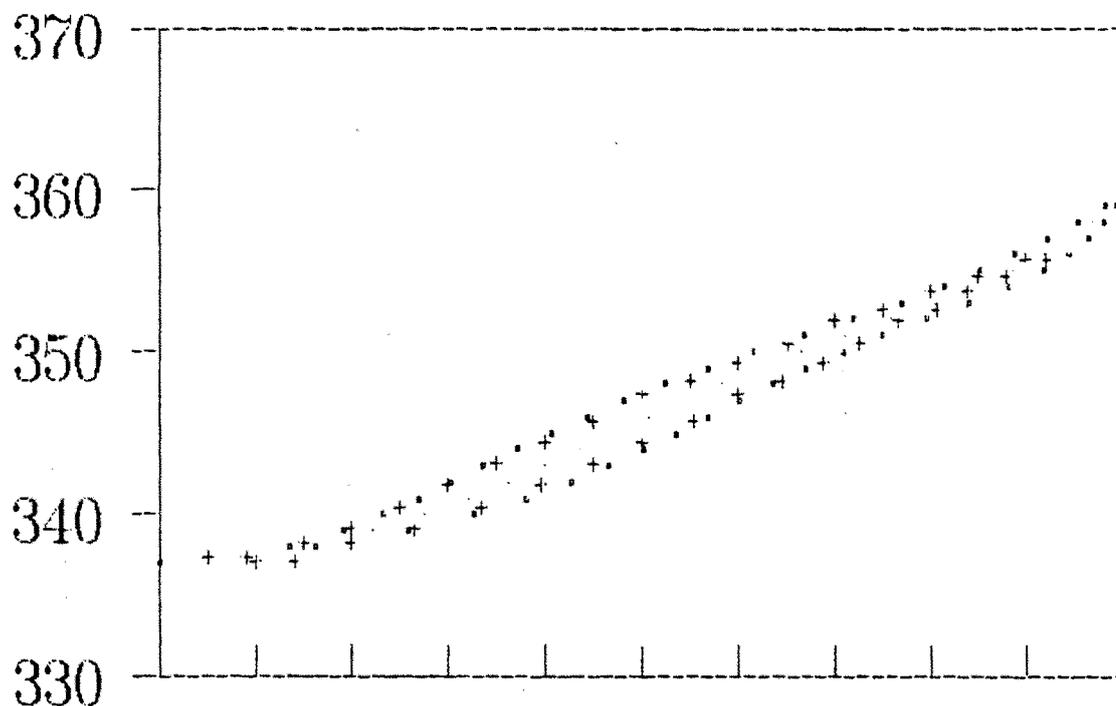


FIGURA IV.12: Diagrama calculado del sistema pBCB-pDBB (+ puntos experimentales).

Con estos datos termodinámicos, el programa PROFASE nos da un diagrama calculado que se muestra en la Figura IV.12, junto con los puntos experimentales. Hemos de remarcar la fuerte coincidencia entre la experiencia y el cálculo. La diferencia máxima en la curva del solidus no llega a 1 K. También hemos de señalar que los coeficientes de Redlich-Kister, son superiores a los del sistema pDCB-pBCB; recordemos que las desviaciones relativas de los parámetros cristalinos, o de "exceso cristalográfico" son también un poco superiores en el sistema.

#### IV.1.3- *p*BROMOCLOROBENCENO-*p*CLOROIODOBENCENO (*p*BCB-*p*CIB)

##### IV.1.3.a- Diagrama de fases

Este es el primer sistema estudiado por nuestro equipo que incluye el yodo como sustituyente; la memoria realizada por Alcobé(1986) pone de manifiesto que el pCIB

es isomorfo a la fase monoclinica  $\alpha$ , ( $P2_1/a$ ) del pDCB, no presentando ningún cambio polimórfico entre temperatura ambiente y la fusión, e implicando, así, un desorden orientacional en este compuesto, del que ya hemos hablado en el capítulo anterior.

A partir de estudios de difracción de Rayos X a 293 K y de los análisis por DSC se ha determinado el diagrama de fases de la figura IV.13. Este consiste sólo en un dominio sólido-líquido de la fusión de las aleaciones. Este equilibrio bifásico se caracteriza por la presencia de un mínimo de Gibbs a 324.4 K y aproximadamente para la composición 70% pCIB. Por otro lado, hemos de señalar que este dominio de equilibrio es muy estrecho, no llega a superar 2 K. Una vez más el método de los "factores de forma" empleado en el análisis de las señales térmicas ha hecho posible la determinación de las temperaturas del solidus y del liquidus, que exponemos en la Tabla IV.11. Estos resultados son concordantes con los parámetros establecidos por Nigam et al,(1970).

La caracterización energética de las aleaciones de este sistema se ha realizado a partir de la variación de las entalpías de fusión con la composición. La Tabla IV.12, muestra los valores obtenidos.

Las entalpías varían hacia valores inferiores al introducir pCIB; esta variación es más acentuada cuando una pequeña cantidad de pCIB sustituye a pBCB. A partir de la composición de pCIB del 20% y hasta llegar al componente pCIB, el valor de la entalpía es casi constante (figura IV.14).

En todos los casos las aleaciones muestran valores más bajos que los que corresponden a una variación lineal, siendo esta desviación como máximo de  $900 \text{ J.mol}^{-1}$ .

#### IV.1.3.b-Análisis Cristalográfico

Los parámetros cristalinos calculados para estos compuestos y nueve aleaciones se encuentran en la Tabla IV.13. Si comparamos los dos compuestos, todos los parámetros son mayores en el pCIB, por lo que la evolución de los mismos irá en aumento. A partir de la figura IV.15, podemos observar que el parámetro  $a$ , que es el que más varía en los dos componentes, muestra una desviación positiva a la recta de Vegard. Los parámetros  $b$  y  $c$  muestran desviaciones menos acusadas, también positivas y prácticamente simétricas entorno al 50% pCIB. En el ángulo  $\beta$ , no se puede remarcar desviaciones significativas. El volumen de la celda también muestra una desviación positiva y casi simétrica entorno a la composición equimolar.

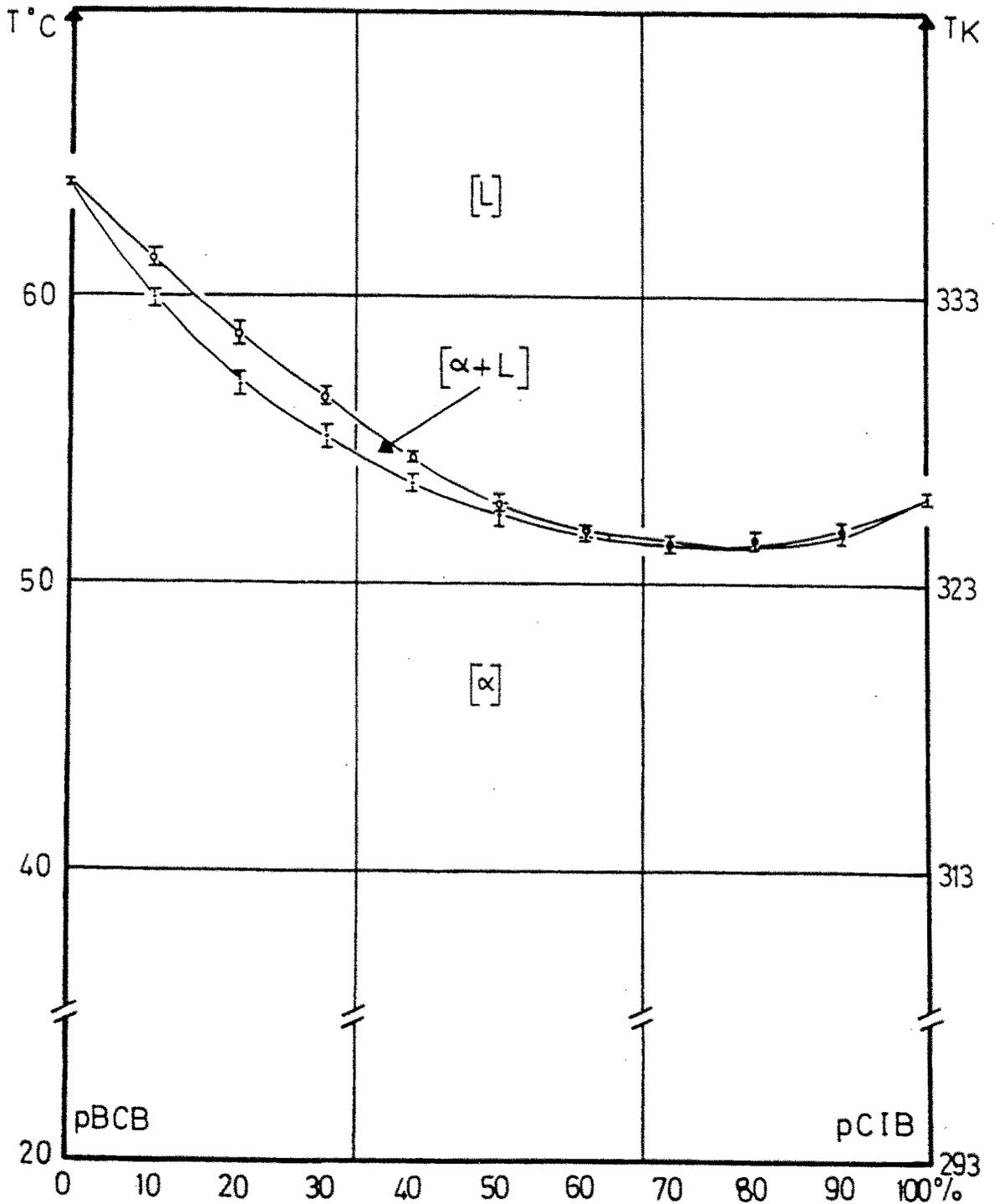


FIGURA IV.13: Diagrama de fases experimental del sistema pBCB-pCIB.

%	$T_{\text{sol}}$ (K)	$T_{\text{liq}}$ (K)
pBCB	337.1±0.3	
10	333.1±0.3	334.5±0.3
20	330.0±0.4	331.9±0.4
30	328.3±0.4	329.7±0.3
40	326.7±0.3	327.6±0.2
50	325.6±0.4	326.0±0.3
60	324.9±0.2	325.0±0.2
70	324.6±0.2	324.6±0.3
80	324.7±0.3	324.8±0.3
90	324.9±0.3	325.0±0.3
pCIB	326.2±0.3	

TABLA IV.11: Temperaturas de solidus y liquidus en el sistema pBCB-pCIB.

%	$d$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
pBCB	1.911	18570±140	185.4±1.4
10	1.936	17590±370	173.6±3.7
20	1.961	17180±400	167.7±3.9
30	1.988	16910±310	163.5±3.0
40	2.018	16740±100	160.7±1.0
50	2.045	16360±140	155.6±1.3
60	2.073	16410±110	154.8±1.0
70	2.105	16040±180	150.5±1.7
80	2.130	16110±380	149.8±3.5
90	2.164	15880±230	146.9±2.1
pCIB	2.193	16100±100	148.1±1.0

TABLA IV.12: Entalpías de fusión del sistema pBCB-pCIB

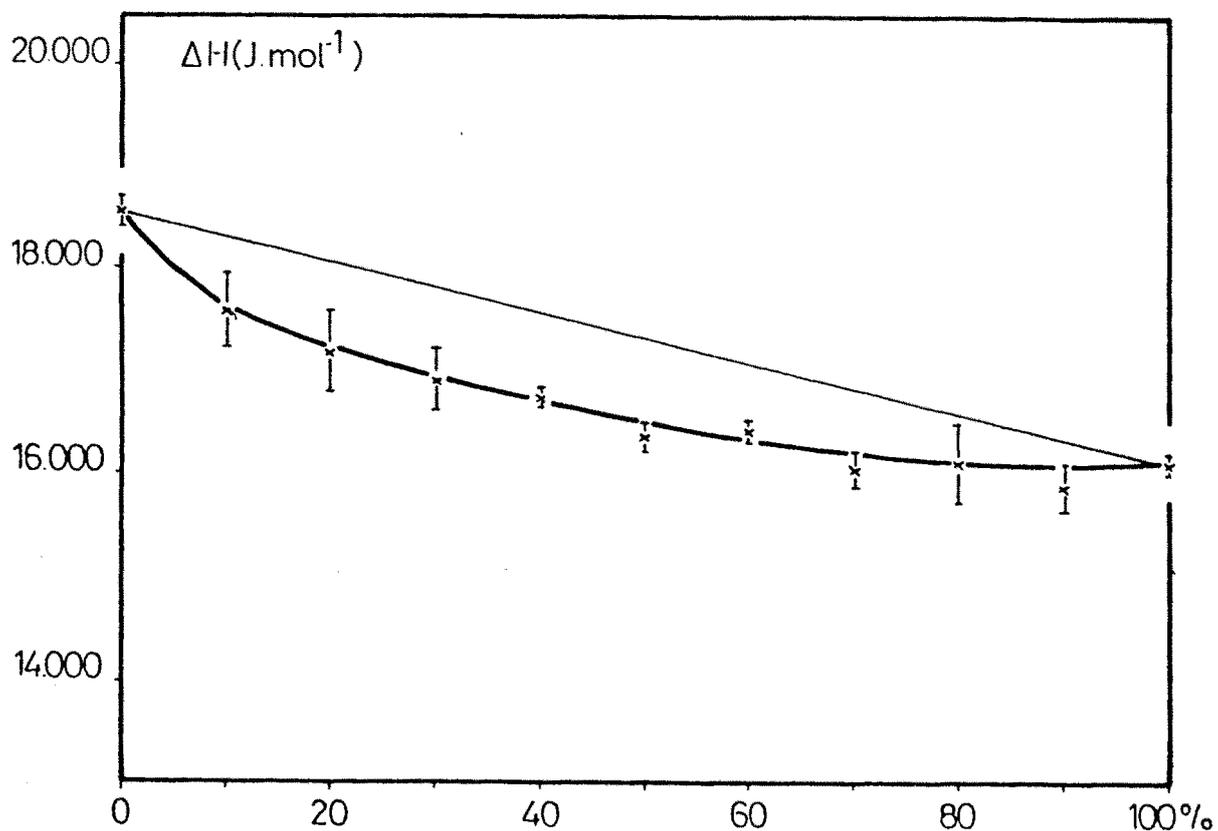


FIGURA IV.14: Variación de la entalpía de fusión del sistema pBCB-pCIB.

%	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å <sup>3</sup> )
pBCB	15.134(4)	5.843(2)	4.073(1)	112.53(1)	327.7(3)
10	15.210(5)	5.860(3)	4.091(2)	112.64(2)	336.5(3)
20	15.287(6)	5.870(3)	4.111(2)	112.78(2)	340.1(4)
30	15.360(5)	5.880(2)	4.126(1)	112.87(2)	343.3(3)
40	15.424(5)	5.889(3)	4.137(2)	112.99(2)	346.0(4)
50	15.493(4)	5.896(2)	4.155(2)	113.09(2)	349.1(3)
60	15.566(5)	5.901(3)	4.168(2)	113.20(2)	351.9(4)
70	15.623(5)	5.904(3)	4.178(3)	113.26(2)	354.0(4)
80	15.691(4)	5.913(3)	4.195(2)	113.43(2)	357.1(4)
90	15.759(4)	5.906(2)	4.204(2)	113.55(2)	358.7(3)
pCIB	15.818(4)	5.912(2)	4.214(2)	113.61(1)	361.1(3)

TABLA IV.13: Parámetros cristalinos del sistema pBCB-pCIB.

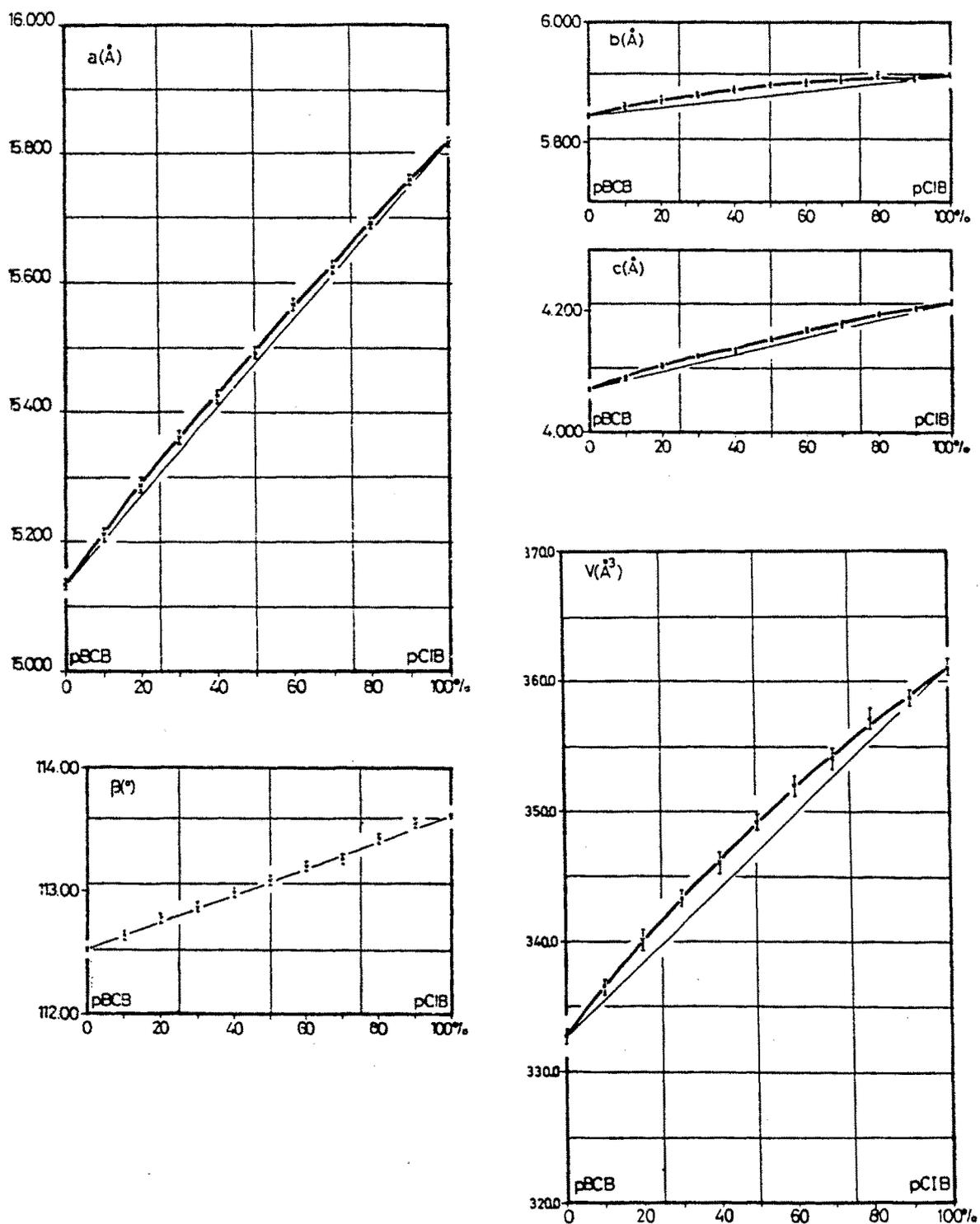


FIGURA IV.15: Variación de los parámetros cristalinos con la composición del sistema pBCB-pCIB.

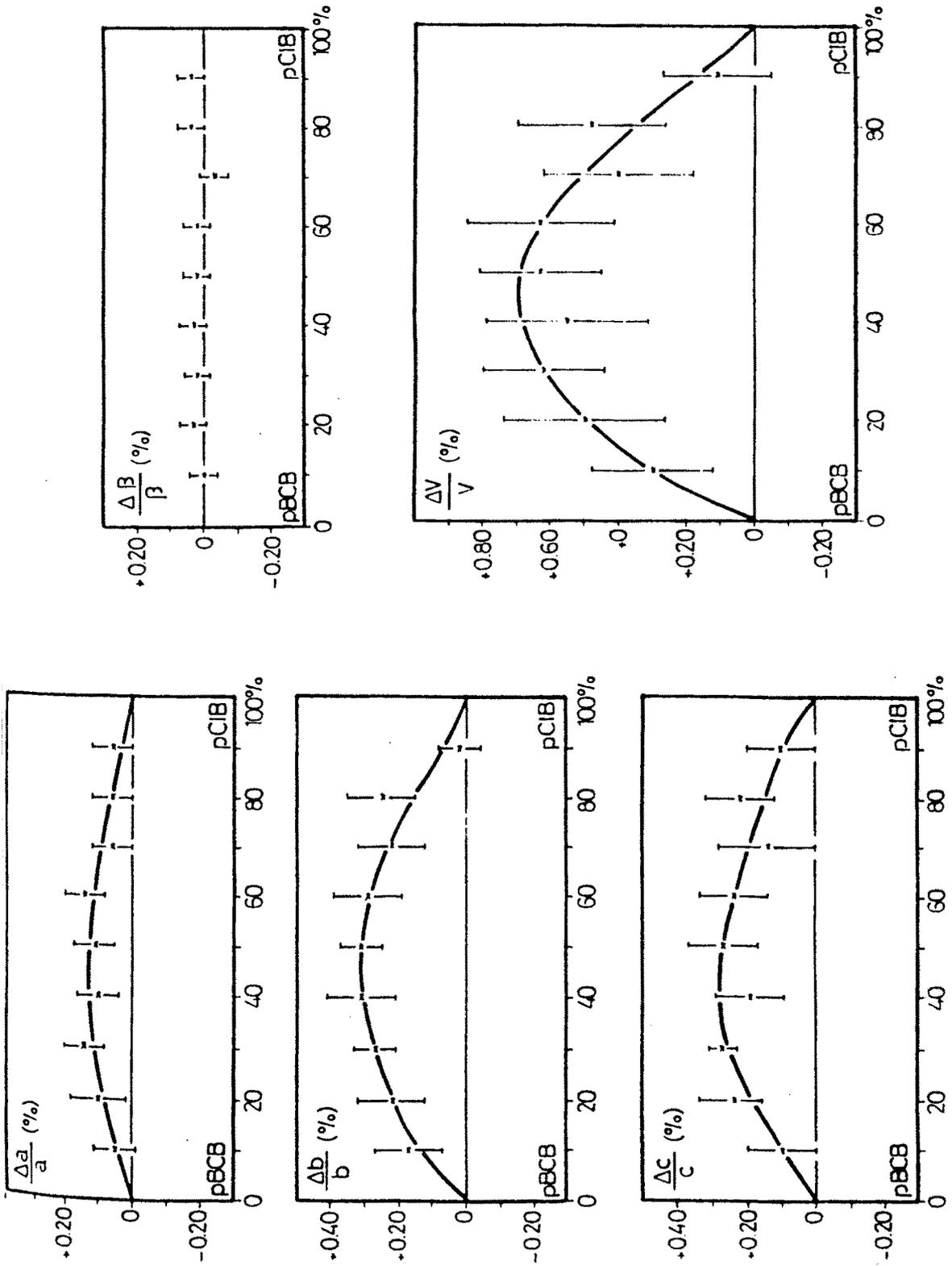


FIGURA IV.16: Variaciones relativas de los parámetros cristalininos de las aleaciones del sistema pBCB-pCIB.

Para visualizar mejor y cuantificar estas desviaciones se presentan en la figura IV.16, las desviaciones relativas  $\Delta p_i$  de estos parámetros, calculados tal y como se ha descrito en el capítulo II. En ellas podemos remarcar que el parámetro **b** es el que presenta una desviación más marcada, llegando a ser de 0.3% en la zona central; el parámetro **c** muestra una desviación casi tan importante como el anterior. El parámetro **a**, muestra un comportamiento más ideal, siendo su desviación máxima de 0.13%. El ángulo  $\beta$ , a pesar de mostrar ciertas oscilaciones, es el único que presenta un comportamiento totalmente ideal. Finalmente el volumen cristalino, suma de los efectos de todos los parámetros, presenta una elevada simetría entorno a la composición 50% pCIB, en la que presenta la máxima desviación relativa (0.70%).

Para el cálculo del tensor de deformación composicional se ha asignado un polinomio de segundo grado a la variación de todos los parámetros con la composición, exceptuando el ángulo  $\beta$ , para el que se ha supuesto lineal.

La figura IV.17, muestra que la variación de los tres coeficientes principales del tensor y del ángulo  $\varphi$ , entre  $K_1$  y el parámetro **a**, disminuyen al aumentar el contenido en pCIB, sobre todo  $K_2$  y  $K_3$ , mientras que  $K_1$  casi puede considerarse constante. Los valores extremos son:

$$\begin{aligned} 0.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} > K_1 > 0.40 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ 0.20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} > K_2 > -0.02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ 0.30 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} > K_3 > 0.10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

el ángulo  $\varphi$  disminuye de  $26^\circ$  a  $14^\circ$ , y  $K_v$ , suma de los tres coeficientes principales, disminuye de  $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$  a  $0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ , sobre todo por el cambio de signo de  $K_2$ .

Las relaciones de anisotropía,  $K_1/K_3$  y  $K_2/K_3$  calculadas en tres composiciones diferentes del diagrama se muestran a continuación:

%pCIB	Anisotropía	$K_1 / K_3$	$K_2 / K_3$
20	1.6	1.8	0.7
50	1.7	2.0	0.5
80	2.0	2.4	0.2

La tendencia es en aumento en las dos primeras, mientras que  $K_2/K_3$  disminuye.

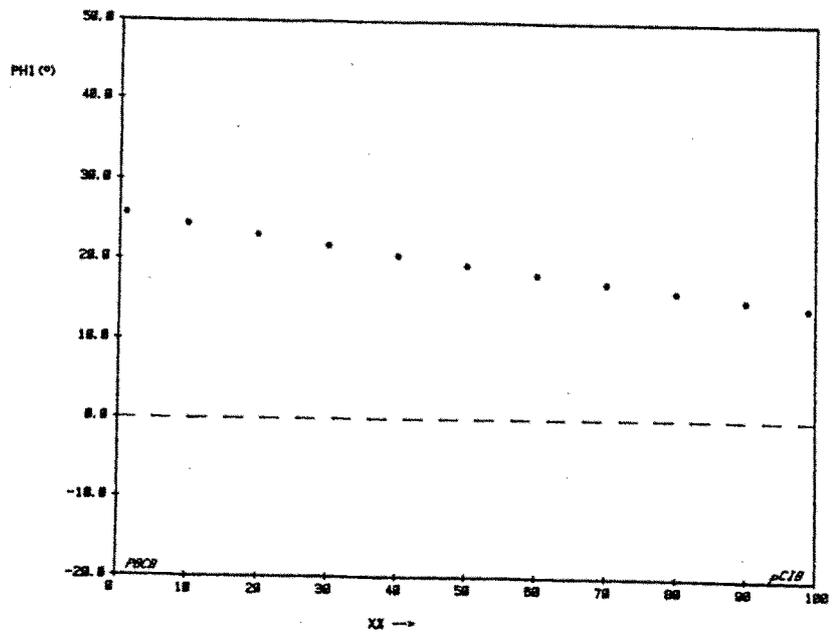
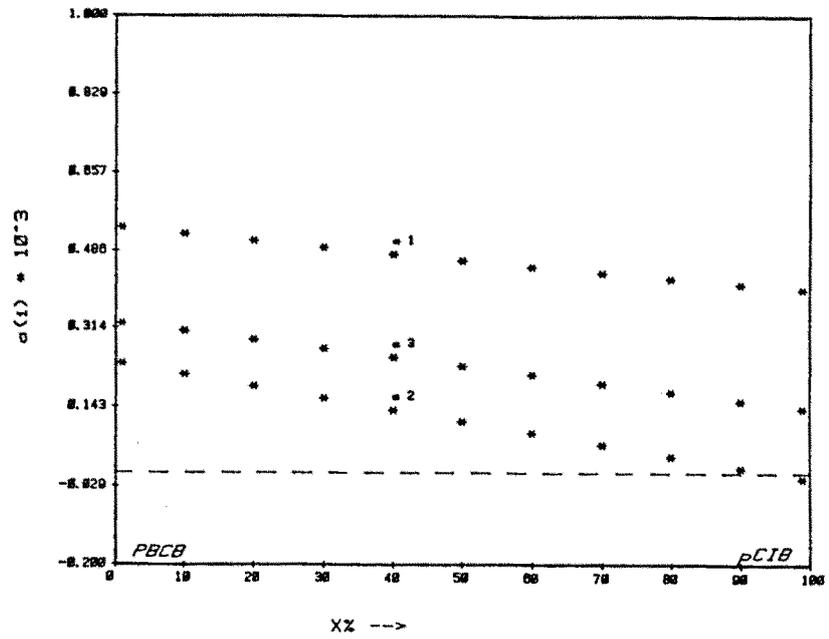


FIGURA IV.17: Tensor de deformación composicional del sistema pBCB-pCIB.

Una de las características de este sistema es el hecho de que ambos componentes tienen estructuras desordenadas, y junto a la introducción de un nuevo sustituyente, el iodo, da lugar a seis tipos de interacciones halógeno-halógeno diferentes en las aleaciones. Ya hemos visto que la expansión de la celda cristalina no se produce sólo por un aumento en el parámetro  $a$ , tal y como sucede en los dos sistemas anteriores.

La deformación cristalina al introducir pCIB en la estructura de las aleaciones de este sistema, cuantificada a través de los coeficientes del tensor, es superior también en este sistema, sobre todo cuando la composición es próxima al pBCB; e incluso en las soluciones sólidas con más de un 90% en pCIB se produce una contracción en la dirección de  $K_2$ , es decir,  $[0k0]$ . Cabe señalar también, que tal y como veremos en los sistemas que se presentarán a continuación, la tendencia del  $\phi$ , entre  $K_1$  y  $[h00]$ , es a aumentar a medida que las composiciones tienden al componente con molécula mayor, o bien a ser constante. No ocurre así en el sistema pBCB-pCIB donde  $\phi$  llega a disminuir hasta  $12^\circ$ ; en otras palabras, la máxima deformación al sustituir una molécula de pBCB por otra mayor de pCIB, se aproxima más hacia el parámetro  $a$  cuando en la estructura del cristal abundan las moléculas de pCIB.

#### IV.1.3.c- Diagrama teórico

En la Tabla IV.14, mostramos las temperaturas y entropías utilizadas para calcular, a través del programa LIQFIT, la energía libre de exceso ( $G^S_{\text{exceso}}$ ) de las aleaciones moleculares de este sistema.

El diagrama de fases obtenido con el programa PROFASE, se muestra en la Figura IV.18, en la que podemos observar que la concordancia con el experimental es completa.

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
			(J·mol <sup>-1</sup> )			
pBCB	337.10	55.09	1301.18	126.72	158.19	-69.09
pCIB	326.15	49.36				

TABLA IV.14.: Parámetros termodinámicos del sistema pBCB-pCIB.

De nuevo, la concordancia entre los parámetros de exceso termodinámico y cristalográficos es manifiesta. En este sistema hemos descrito desviaciones a la recta de Vegard, superiores a los dos anteriores, y ésta se producen no sólo en la dirección del parámetros  $a$ . La desviación a la idealidad termodinámica, cuantificada a través de  $G^S_{\text{exceso}}$  de las aleaciones, también es superior en este sistema respecto de los dos anteriores.

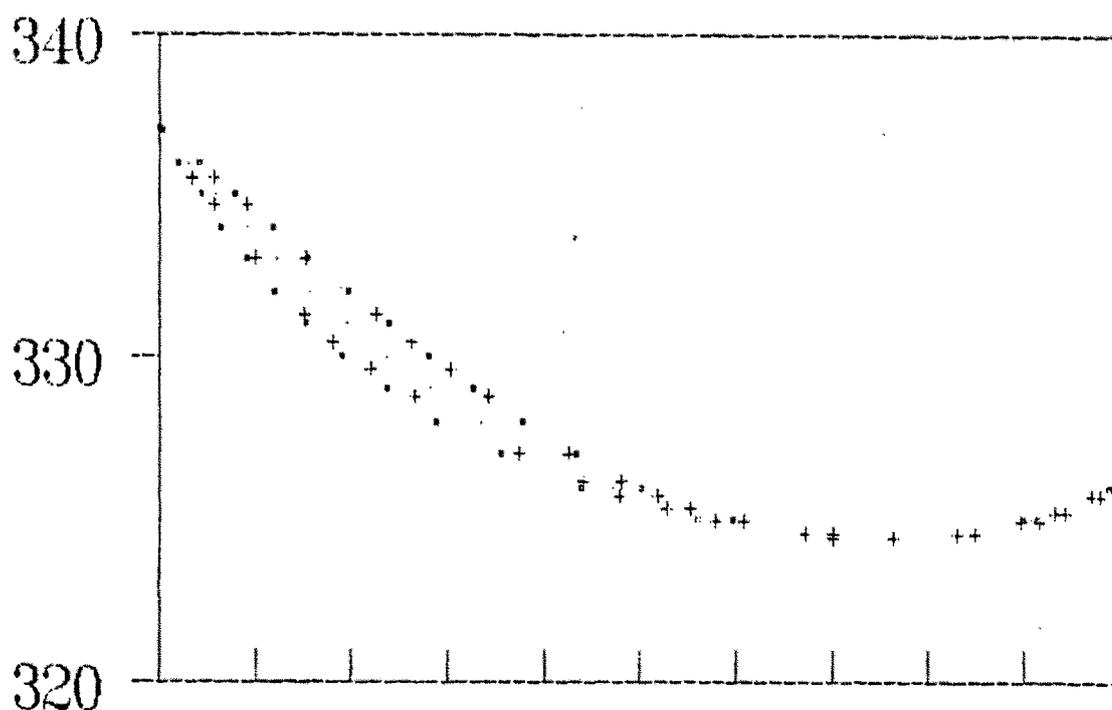


FIGURA IV.18: Diagrama calculado del sistema pBCB-pCIB (+ puntos experimentales).

#### IV.1.4- *p*DICLOROBENCENO - *p*CLOROIODOBENCENO (*p*DCB-*p*CIB)

##### IV.1.4.a-Diagrama de fases

Como ya hemos visto en el capítulo III el *p*DCB puede presentarse en tres fases sólidas diferentes según la temperatura, dos de ellas monoclinicas ( $\gamma$  y  $\alpha$ ) y una tercera triclinica ( $\beta$ ), siendo la fase  $\alpha$  isomorfa al *p*CIB. La influencia de este polimorfismo en la miscibilidad es muy pequeña en todos los diagramas estudiados.

Las referencias bibliográficas conocidas dan sólo una información parcial de este sistema. Nagornow (1911) establece un diagrama con un mínimo en la composición equimolar a 314 K, sin embargo no conoce la existencia de polimorfismo en el pDCB. En un trabajo posterior, Brandstätter (1948) determina una invariante peritectica en la zona rica en este compuesto, situada a 325 K y con una composición peritética de un 5% en pCIB. Estudios más recientes de Bellows et al.,(1977) mediante espectroscopia Raman de algunas composiciones, dan una miscibilidad total para este sistema entre las fases  $\alpha$  de los dos compuestos, sin tener en cuenta el polimorfismo del pDCB.

Nuestros resultados coinciden con los datos bibliográficos anteriores. La gran similitud de las temperaturas de fusión de ambos compuestos, ya nos hace suponer a priori la existencia de un punto azeotropo en el diagrama de fases.

A partir de las señales de DSC y empleando el método descrito en el capítulo II hemos confirmado la existencia del peritectico, que aparece a 324.4 K como consecuencia de la intersección de dos dominios bifásicos: [sólido  $\beta$  + líquido] y [sólido  $\alpha$  + líquido]. Su anchura es muy limitada, entre el 1% y 2% molar en pCIB, de tal forma que el dominio de existencia de las aleaciones tipo  $\beta$  está restringido a composiciones muy próximas del pDCB. La totalidad del diagrama de fases se muestra en la figura IV.19.

La introducción de más de un 2% del derivado pCIB estabiliza la fase  $\alpha$  monoclinica. La difracción de Rayos X de las aleaciones obtenidas por el método de disolución-evaporación a 293 K, nos muestra que a esta temperatura, para todas las composiciones hay solo una fase sólida, que es estable hasta la fusión (Figura IV.20). Esta, tiene lugar en un dominio bifásico sólido-líquido que presenta un mínimo de Gibbs a 311.4 K, en la composición 45% molar en pCIB (Tabla IV.15). Para algunas composiciones se han realizado análisis por AED y de difracción en temperatura, confirmando los resultados anteriores.

Para cada composición se ha determinado la entalpía de fusión, evaluando el área de las señales térmicas de DSC (Tabla IV.16).

La energía de fusión de las aleaciones es del mismo orden que en los compuestos iniciales, y su variación con la composición (Figura IV.21) es continua y muestra una fuerte desviación a la recta de linealidad, sobre todo para aleaciones centrales y que puede cuantificarse en  $2200 \text{ J.mol}^{-1}$ .

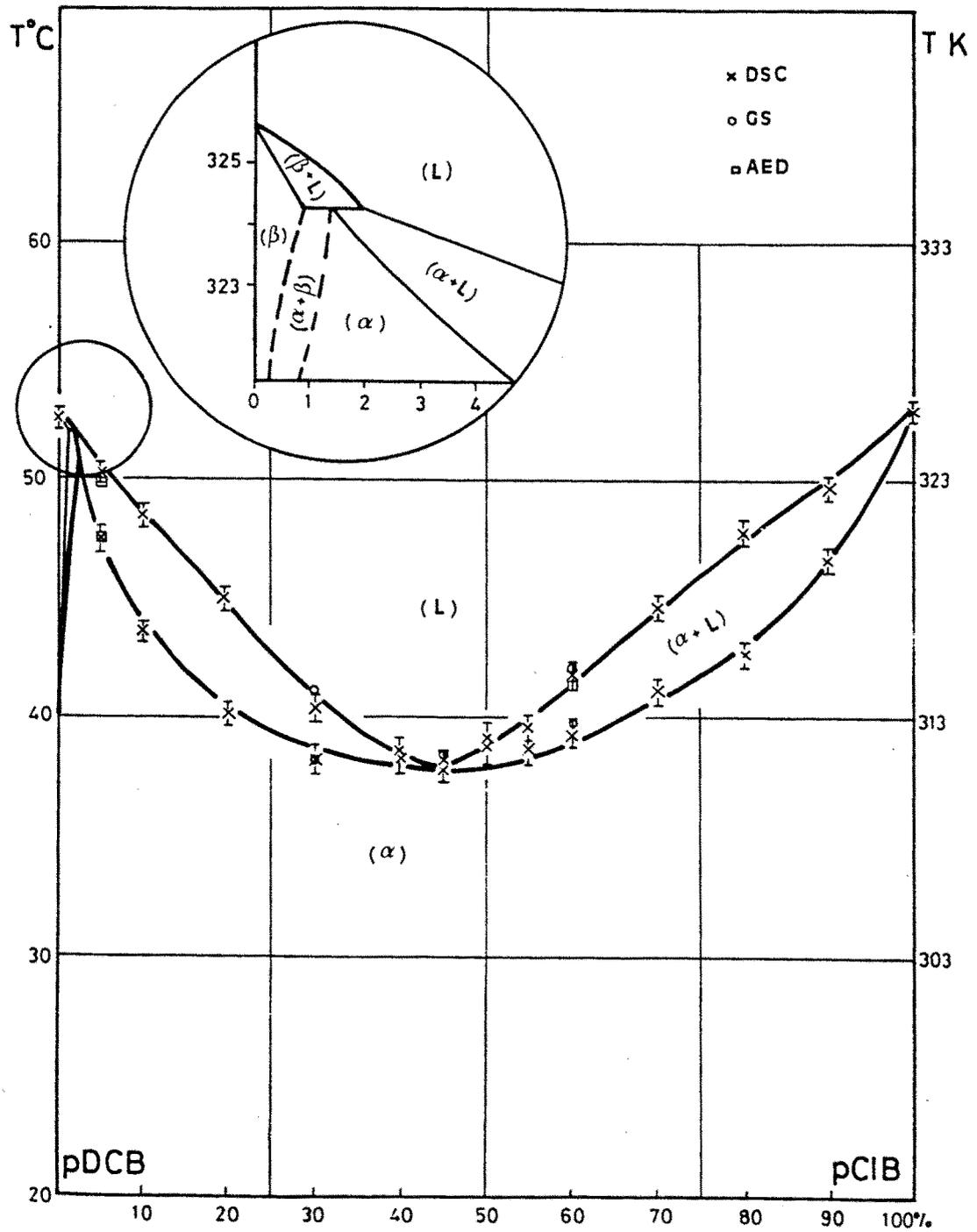


FIGURA IV.19: Diagrama de fases experimental del sistema pDCB-pCIB.

%	$T_{\text{sol}}$	$T_{\text{liq}}$
pDCB	326.0±0.3	
5	320.7±0.3	323.5±0.4
10	316.8±0.3	321.7±0.4
20	313.3±0.4	318.2±0.4
30	311.6±0.3	313.6±0.3
40	311.6±0.4	311.8±0.4
45	311.6±0.3	311.6±0.3
50	312.0±0.3	312.5±0.6
55	312.1±0.3	313.0±0.4
60	312.6±0.4	315.1±0.5
70	314.3±0.5	317.9±0.6
80	315.9±0.4	320.4±0.5
90	320.0±0.5	322.9±0.4
pCIB	326.2±0.3	

TABLA IV.15: Temperaturas de solidus y liquidus de la fase en el sistema pDCB-pCIB.

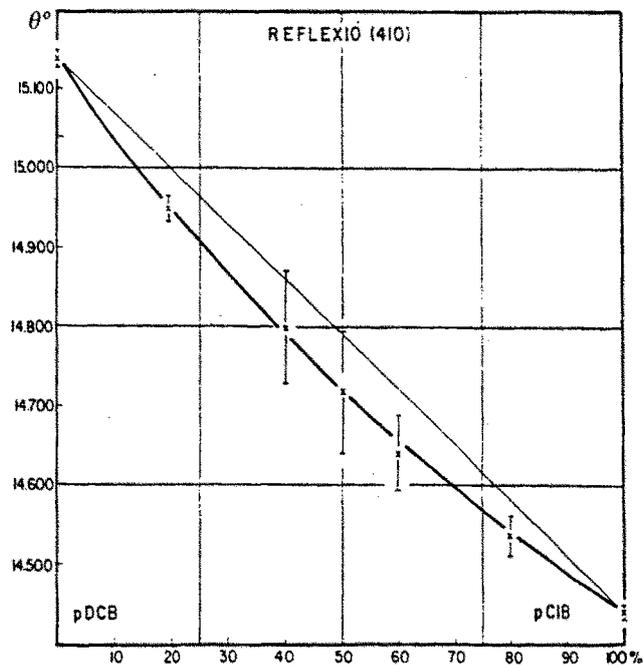


FIGURA IV.20: Variación de la reflexión (410) del sistema pDCB-pCIB con la composición.

%	$d \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$	$\Delta H \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H \text{ (J}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$
pDCB	1.517	17740±180	184.0±2.0
5	1.551	17234±303	176.3±3.1
10	1.585	16520±281	167.7±2.9
20	1.652	15967±298	159.6±3.0
30	1.720	15420±331	152.0±3.3
40	1.787	14962±239	145.6±2.3
45	1.821	15090±395	146.1±3.8
50	1.855	14686±366	141.4±3.5
55	1.889	14896±414	142.6±4.0
60	1.923	14676±323	139.8±3.1
70	1.990	14793±274	139.5±2.6
80	2.058	15148±264	141.6±2.5
90	2.125	15089±206	139.8±1.9
pCIB	2.193	16100±100	149.0±2.0

TABLA IV.16: Entalpías de fusión del sistema pDCB-pCIB

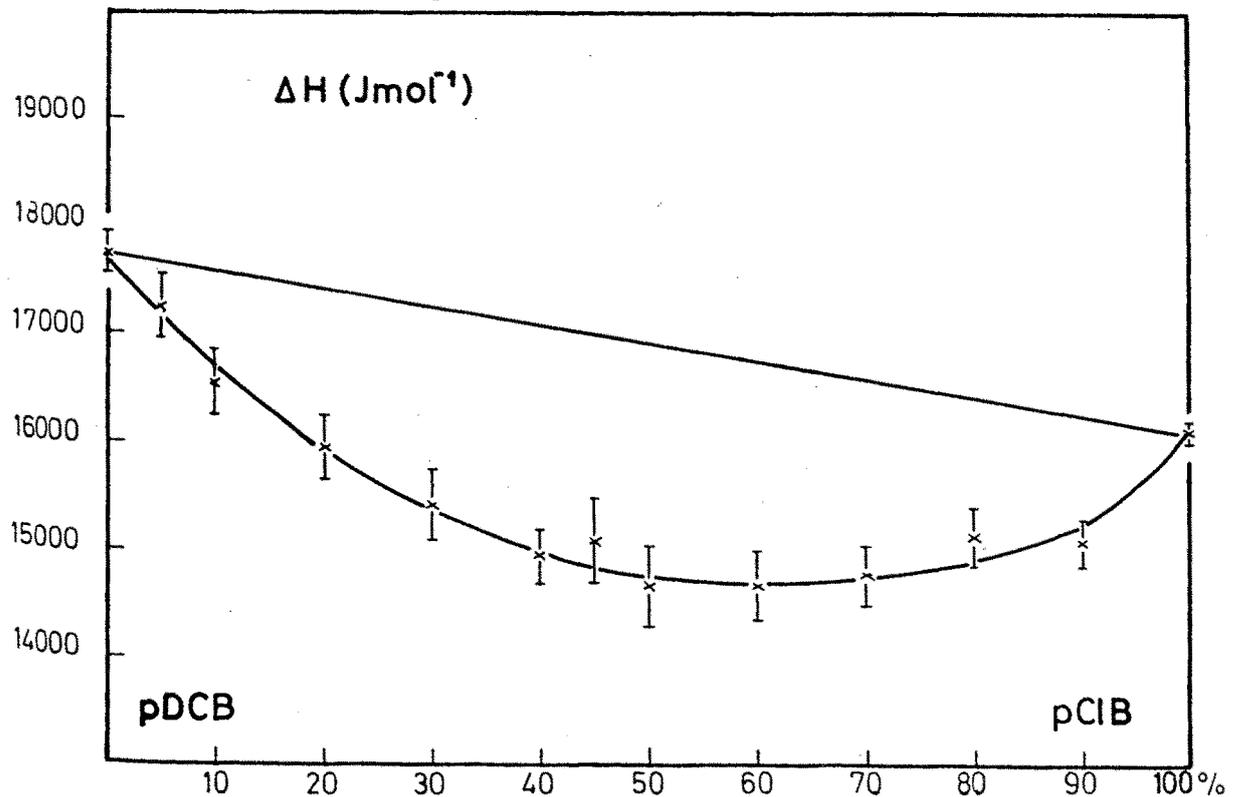


FIGURA IV.21: Variación de la entalpía de fusión del sistema pDCB-pCIB.

#### IV.1.4.b- Análisis cristalográfico

El análisis cristalográfico de los cristales mixtos de este sistema, se ha realizado a través de la determinación de los parámetros cristalinos para diversas composiciones y utilizando el método de la difracción de Rayos X mediante el polvo cristalino descrito en el capítulo II.

Los diagramas de difracción de las aleaciones se indexan totalmente con una celda de simetría monoclinica,  $P2_1/a$ , calculada a partir de las reflexiones observadas con el método descrito en el capítulo dedicado a los métodos. Los valores de estos parámetros cristalinos se hallan en la Tabla IV.17. Si comparamos compuestos iniciales, vemos que el pCIB presenta todos los parámetros más elevados que el pDCB, por lo que la tendencia será en aumento. La figura IV.22 es la representación de los parámetros con la composición molar, y muestra que la sustitución de moléculas pequeñas (pDCB) por otras mayores (pCIB) provoca una expansión del edificio cristalino en todas las direcciones, es decir, podemos hablar de una dilatación de la celda más isotropa que en los casos en los que no interviene el yodo como sustituyente.

%	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$
pDCB	14.792 (6)	5.839(2)	4.036(2)	112.52(4)	322.0 (3)
20	15.039 (6)	5.878(3)	4.084(2)	112.74(2)	332.9 (4)
40	15.226 (8)	5.906(3)	4.119(3)	112.86(2)	341.4 (2)
50	15.356 (8)	5.904(3)	4.138(2)	113.04(2)	345.3 (5)
60	15.479(16)	5.912(2)	4.164(5)	113.26(9)	350.1 (8)
80	15.623 (8)	5.916(3)	4.183(3)	113.23(3)	355.3 (5)
pCIB	15.818 (4)	5.912(2)	4.214(2)	113.61(3)	361.1 (3)

TABLA IV.17: Parámetros cristalinos del sistema pDCB-pCIB.

Como ya hemos descrito en el capítulo II, la recta que une los valores de los parámetros de los compuestos de partida, o recta de Vegard, representa la idealidad cristalográfica de las aleaciones. En este sistema la evolución de todos los parámetros está situada por encima de esta recta, y es simétrica respecto a la composición equimolar. La excepción es el ángulo  $\beta$ , que muestra valores situados por debajo de la recta de linealidad.

Una forma de cuantificar esta desviación a la idealidad es representando las desviaciones relativas  $\Delta p_i$  de los parámetros cristalinos(cap.II). En este sistema se confirman

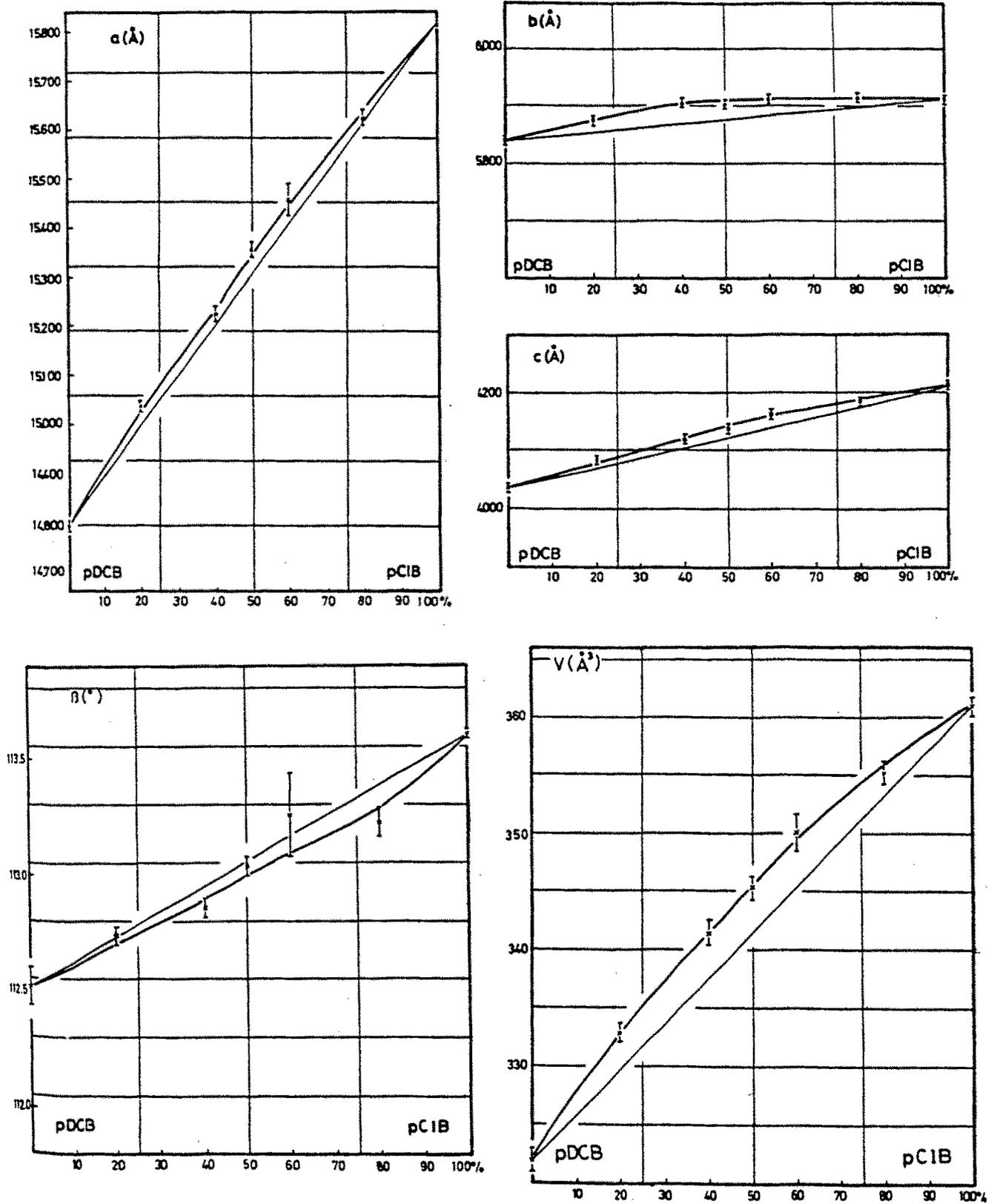


FIGURA IV.22: Variación de los parámetros cristalinos con la composición del sistema pDCB-pCIB.

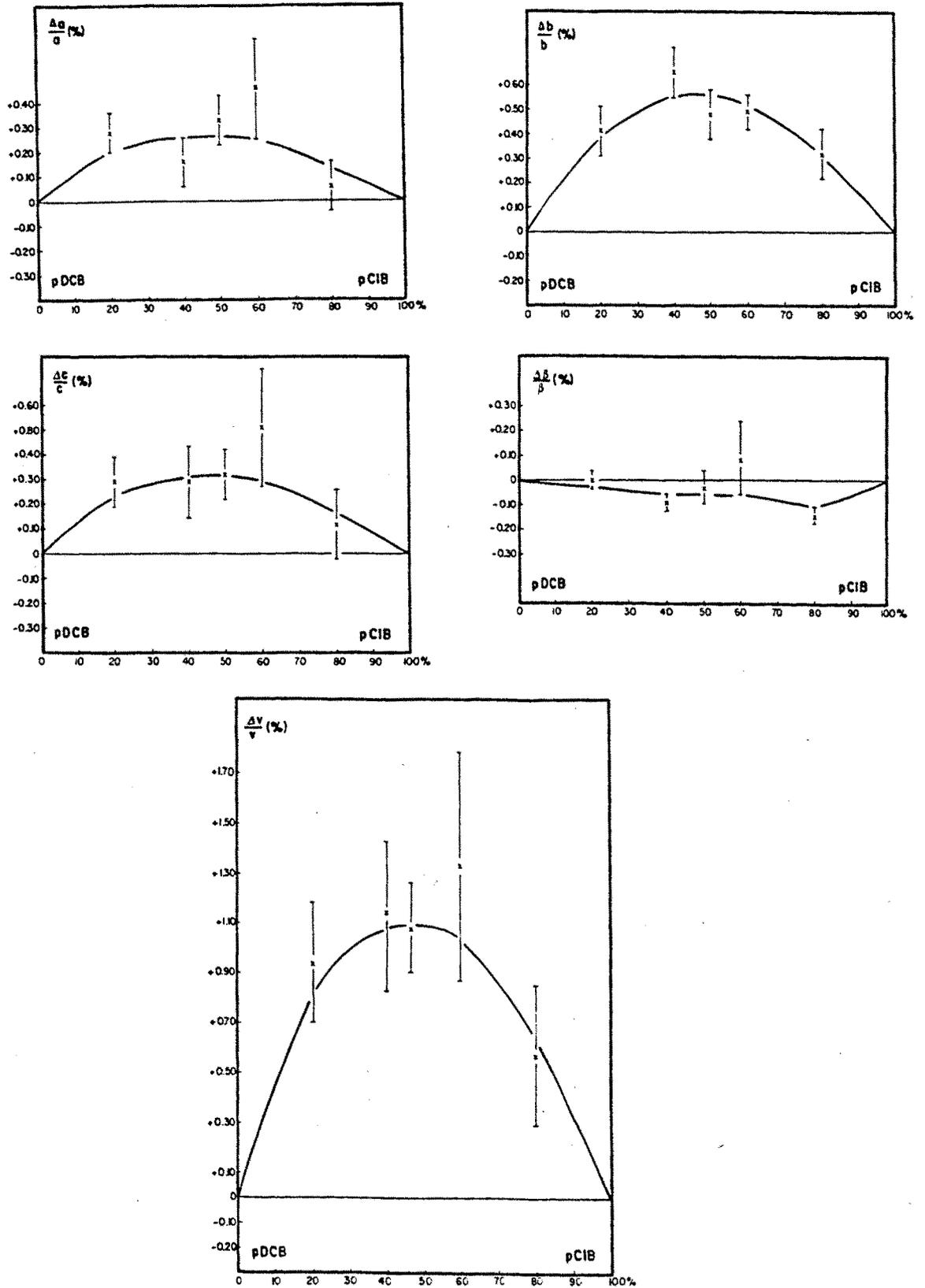


FIGURA IV.23: Variaciones relativas de los parámetros cristalinos de las aleaciones del sistema pDCB-pCIB

las tendencias descritas anteriormente, desviaciones positivas y simétricas respecto a la aleación equimolar. En la dirección del parámetro *a*, la máxima desviación es de un 0.26%; de *b*, es de 0.56%; 0.32% en *c*, y en el volumen 1.10%. El ángulo  $\beta$  muestra una desviación negativa pero que no supera un 0.10%. (Figura IV.23).

Es obvio que la deformación de la celda cristalina es anisótropa; sin embargo, interpretar esta anisotropía a través sólo de la variación de los parámetros cristalinos puede resultar errónea, y más si sólo se tiene en cuenta la variación del volumen, ya que éste puede enmascararla. En el capítulo de los métodos hemos hecho referencia a una nueva forma de analizar la deformación cristalina en el proceso de sustitución molecular, a través del tensor de deformación composicional.

A partir de la variación de los parámetros cristalinos y asignando en este sistema un polinomio de segundo grado para todas ellas, hemos calculado el tensor de deformación composicional en diferentes aleaciones de este sistema.

La figura IV.24, muestra los valores de los tres coeficientes ( $k_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$ ) y el ángulo  $\phi$  entre el coeficiente de máxima deformación  $K_1$  y el parámetro *a*, a lo largo de todo el margen de composiciones.

Como primeras observaciones podemos establecer que los tres coeficientes disminuyen significativamente al enriquecerse la composición en pCIB. Sus valores máximos y mínimos son:

$$\begin{aligned} 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} &> K_1 > 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} &> K_2 > -0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} &> K_3 > 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

y que el ángulo  $\phi$  aumenta a medida que la composición se enriquece en pCIB, desde  $4^\circ$  hasta  $10^\circ$ .

La sustitución de una molécula de pDCB por una de pCIB provoca una deformación más fuerte en los edificios mixtos ricos en pDCB; ésta disminuye cuando hay más moléculas de pCIB en la estructura. A partir de una composición próxima al 75% en pCIB el proceso de sustitución implica una contracción de la celda cristalina en la dirección del parámetro *b*, con lo que  $K_2$  se hace negativo; en otras palabras, a partir de una determinada composición la introducción de una molécula de pCIB el efecto en la deformación es menor, incluso se invierte en la dirección del eje binario.

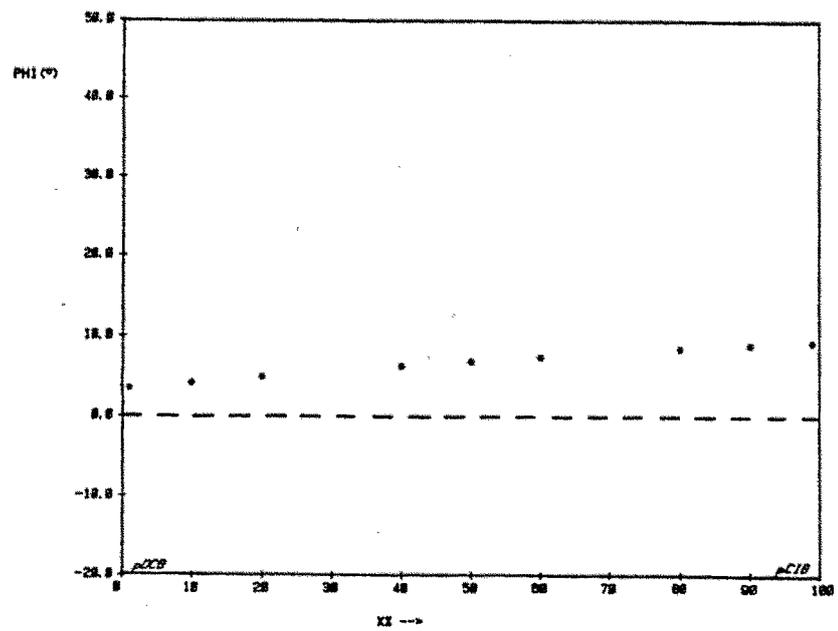
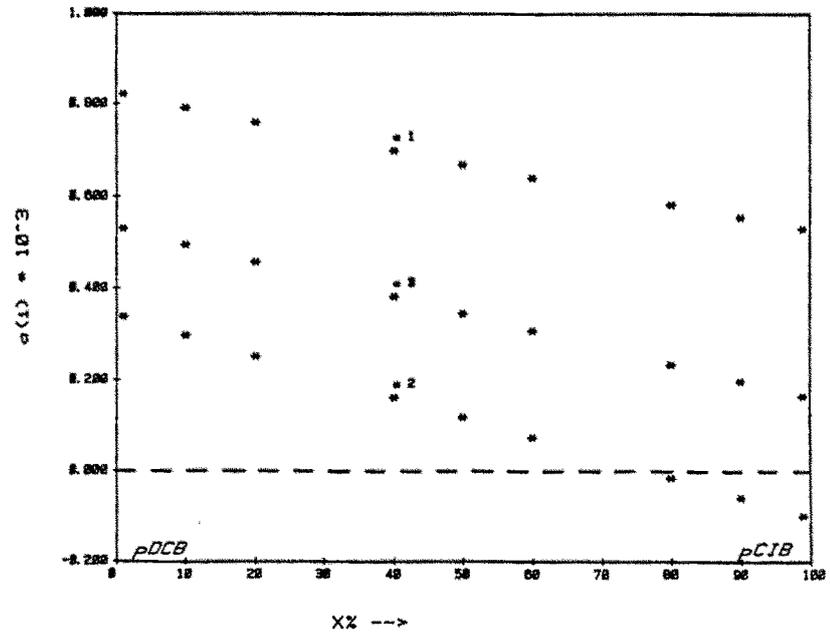


FIGURA IV.24: Tensor de deformación composicional del sistema pDCB-pCIB.

En este sentido la anisotropía definida como la relación de  $K_1$  con el valor medio de los tres coeficientes y la relación  $K_1/K_2$  lo corroboran. A continuación se dan los valores que toman estos parámetros en tres composiciones de este sistema. Como podemos observar la tendencia en aumento, mientras que  $K_2/K_3$  disminuye.

% en pCIB	Anisotropía	$K_1/K_3$	$K_2/K_3$
20	1.6	1.7	0.6
50	1.8	1.9	0.3
80	2.2	2.5	-0.1

El hecho de que  $K_2$  sea negativo hace que el coeficiente volumétrico definido como la suma de  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  disminuya, entre  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$  y  $0.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$  al aumentar el contenido en pCIB.

En este sistema cuando sustituimos una molécula con dos cloros por otra más grande con un átomo de Cloro y otro de Iodo, la deformación más fuerte se da en una dirección próxima a la del empaquetamiento molecular, según  $[h00]$ , ya que  $K_1$  forma un ángulo pequeño ( $\varphi$ ) con la dirección del parámetro  $a$ . De todas formas, dados los valores de los otros coeficientes principales del tensor, la deformación en la dirección de  $e^*$  no se puede dejar de tener en cuenta.

#### IV.1.4.c- Diagrama teórico

De nuevo hemos de utilizar la aproximación a través del isodimorfismo, para calcular un diagrama teórico en el que se refleje la invariante peritética, que aparece en composiciones muy ricas en pDCB y como consecuencia de su polimorfismo. Al igual que en el sistema pDCB-pDBB, se ha procedido en dos etapas. Un primer cálculo a través del LIQFIT del dominio sólido+líquido de las fases  $\alpha$  y en una segunda etapa, se ha calculado para las fases  $\beta$ , suponiendo claro está, la fusión de una fase  $\beta$  hipotética del pCIB.

Los datos termodinámicos y los parámetros de Redlich-Kister de las  $G^S_{\text{exceso}}$  de cada tipo de solución sólida, se hallan en las Tablas IV.18 y 19.

El diagrama calculado a través del programa PROPHASE, con los datos anteriores se muestra en la Figura IV.25. La diferencia máxima entre las temperaturas calculadas y las experimentales es de 1.1 K. Este sistema muestra unas desviaciones al comportamiento ideal desde el punto de vista cristalográfico, más elevadas que los tres sistemas descritos hasta el momento. Es de señalar que la  $G^S_{\text{exceso}}$  de las aleaciones

moleculares (fase  $\alpha$ ) de este sistema es también superior a la calculada en los diagramas anteriores.

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$ (J·mol <sup>-1</sup> )
pDCB	325.88	54.94		
pBCB	326.20	49.36	2963.69	1182.46

TABLA IV.18: Parámetros termodinámicos de las fases  $\alpha$  del sistema pDCB-pCIB

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$ (J·mol <sup>-1</sup> )
pDCB	325.98	54.47		
pCIB	250.00	52.00	300.00	51.00

TABLA IV.19: Parámetros termodinámicos de las fases  $\beta$  del sistema pDCB-pCIB.

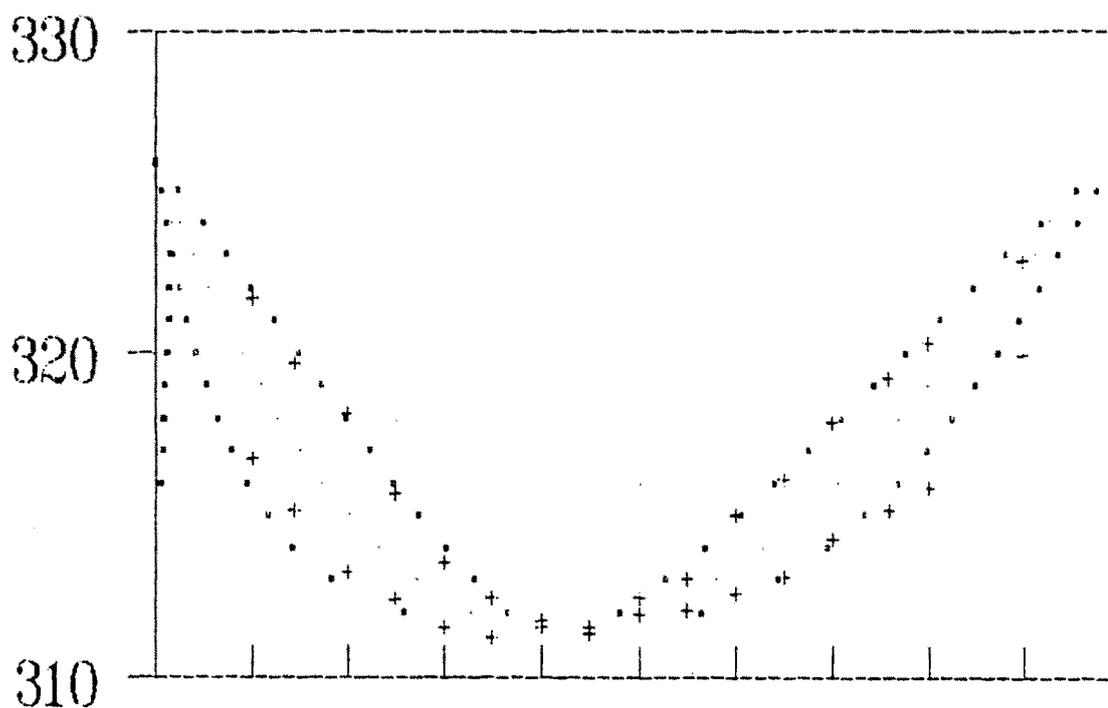


FIGURA IV.25: Diagrama de fases calculado. Sistema pDCB-pCIB. (+ puntos experimentales)

#### IV.1.5- *p*DIBROMOBENCENO - *p*BROMOIODOBENCENO (*p*DBB-*p*BIB)

##### IV.1.5.a- Diagrama de fases

En este sistema binario no interviene ninguna transición polimórfica de los compuestos iniciales; recordemos que en el margen de temperatura estudiado y a presión atmosférica, estos compuestos tienen una sola fase sólida monoclinica que denominamos  $\alpha$ .

Nagornow (1911) da las temperaturas correspondientes al liquidus, con la presencia de un mínimo a 358.3 K y 40% en *p*BIB.

Nuestros resultados de difracción de Rayos X a temperatura ambiente nos demuestran que sólo hay una fase sólida estable para todo el margen de composiciones (Figura IV.26); la complementación con los datos del análisis térmico nos ha conducido al diagrama de fases que se presenta en la figura siguiente (Figura IV.27). El gran parecido de las temperaturas de fusión de estos compuestos da lugar a un diagrama con un mínimo situado a 355.5 K y 38% en pBIB; el dominio bifásico sólido-líquido es muy estrecho (Tabla IV.20) donde la anchura máxima no llega a 1 K. Hemos de remarcar que la determinación de las temperaturas de inicio y final de fusión de las aleaciones en un margen tan estrecho de temperatura, ha sido posible por la utilización del método de los "factores de forma" establecido por nuestro equipo y descrito en el capítulo dedicado a los métodos empleados.

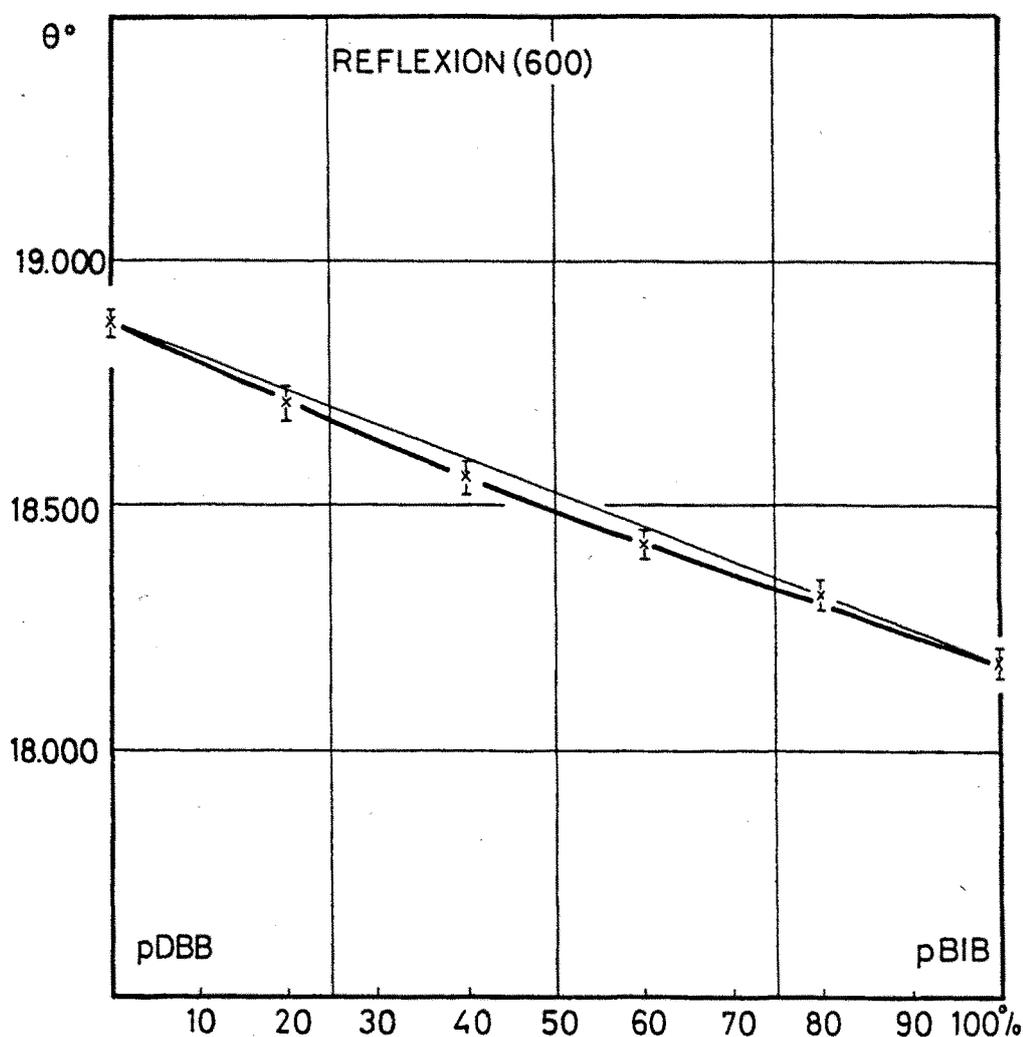


FIGURA IV.26: Variación de la reflexión (600) del sistema pDBB-pBIB

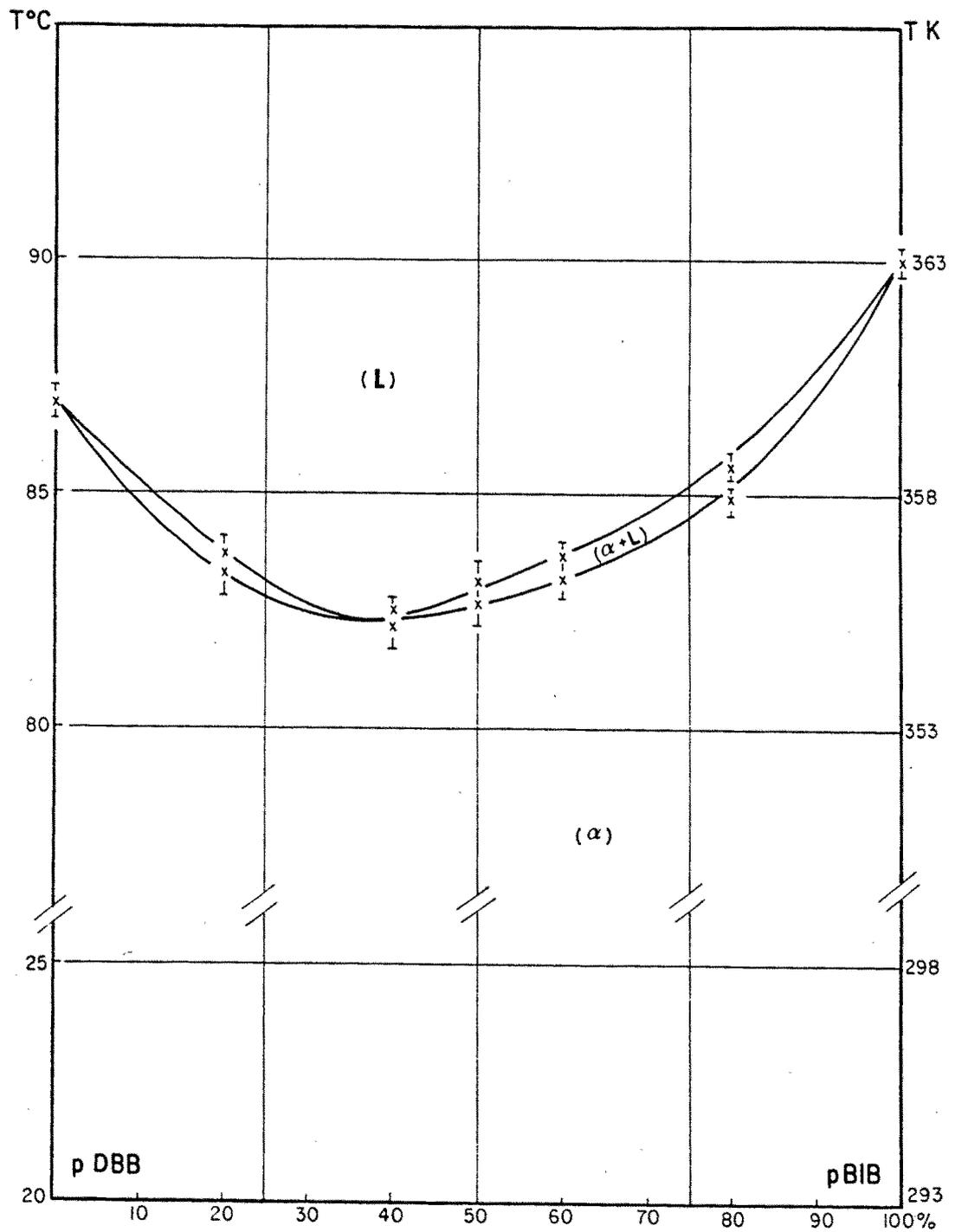


FIGURA IV.27: Diagrama de fases experimental del sistema pDBB-pBIB.

%	$T_{\text{sol}}(\text{K})$	$T_{\text{liq}}(\text{K})$
pDBB	359.6±0.3	
20	356.5±0.5	356.9±0.4
40	355.4±0.5	355.7±0.3
50	355.9±0.5	356.3±0.5
60	356.4±0.4	356.9±0.3
80	358.1±0.3	359.1±0.3
pBIB	363.2±0.3	

TABLA IV.20: Temperaturas del sistema pDBB-pBIB.

Los valores de las entalpías de fusión de las soluciones sólidas se encuentran en la Tabla IV.21. La Figura IV.28 muestra que estas energías varían con la composición de una forma continua, y situadas siempre por debajo de la recta de linealidad, tomando esta desviación el valor máximo de  $1100 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  en composiciones próximas al 50% en pBIB.

%	$d (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta H (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H (\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})$
pDBB	2.288	20220±510	161.1±4.9
20	2.335	19272±287	184.1±2.8
40	2.385	19206±204	180.7±1.9
50	2.425	18432±842	172.4±7.8
60	2.446	18884±235	174.1±2.2
80	2.504	18824±280	172.4±2.5
pBIB	2.561	18840±130	172.0±3.0

TABLA IV.21: Entalpía de fusión del sistema pDBB-pBIB

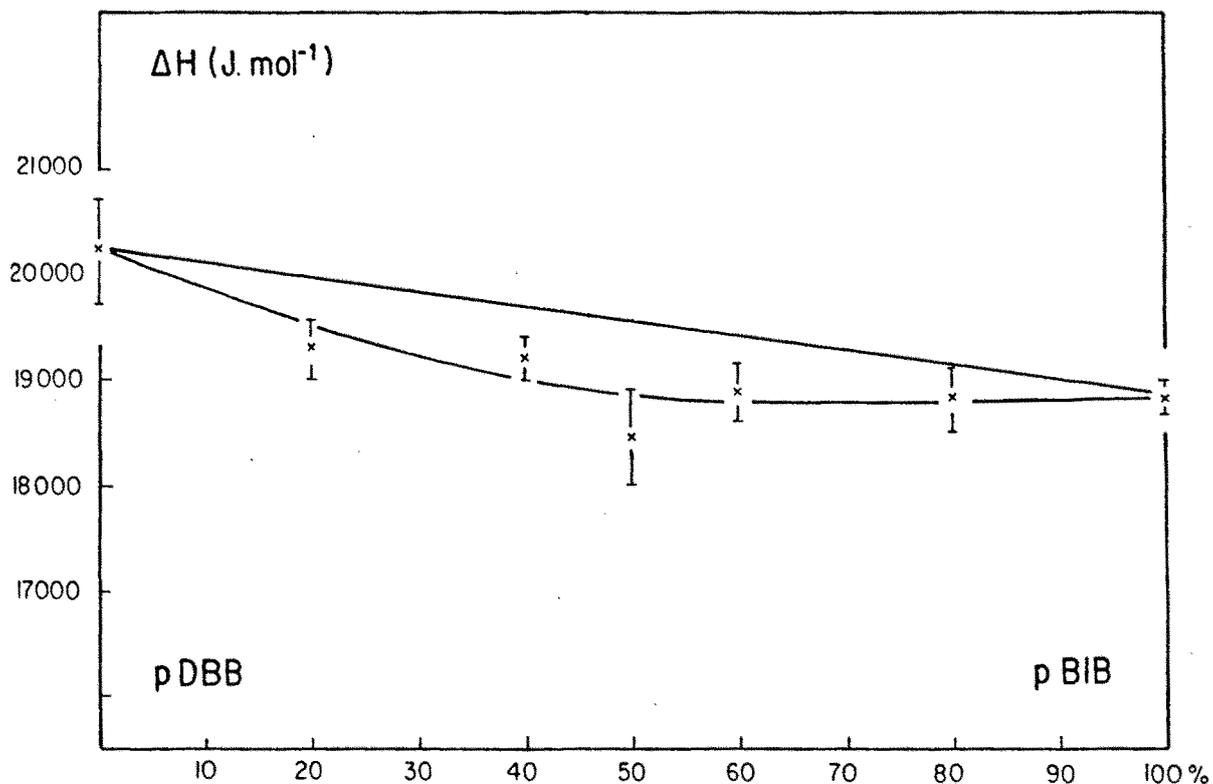


FIGURA IV.28: Variación de la entalpía de fusión de las aleaciones del sistema pDBB-pBIB.

#### IV.1.5.b- Análisis cristalográfico

Se han calculado los parámetros cristalinos para cuatro aleaciones de este sistema (Tabla IV.22). Dada la sencillez del diagrama de fases, estos valores han sido suficientes para determinar la evolución general: todos los parámetros muestran una variación continua y en aumento al enriquecerse la composición en pBIB (Figura IV.29).

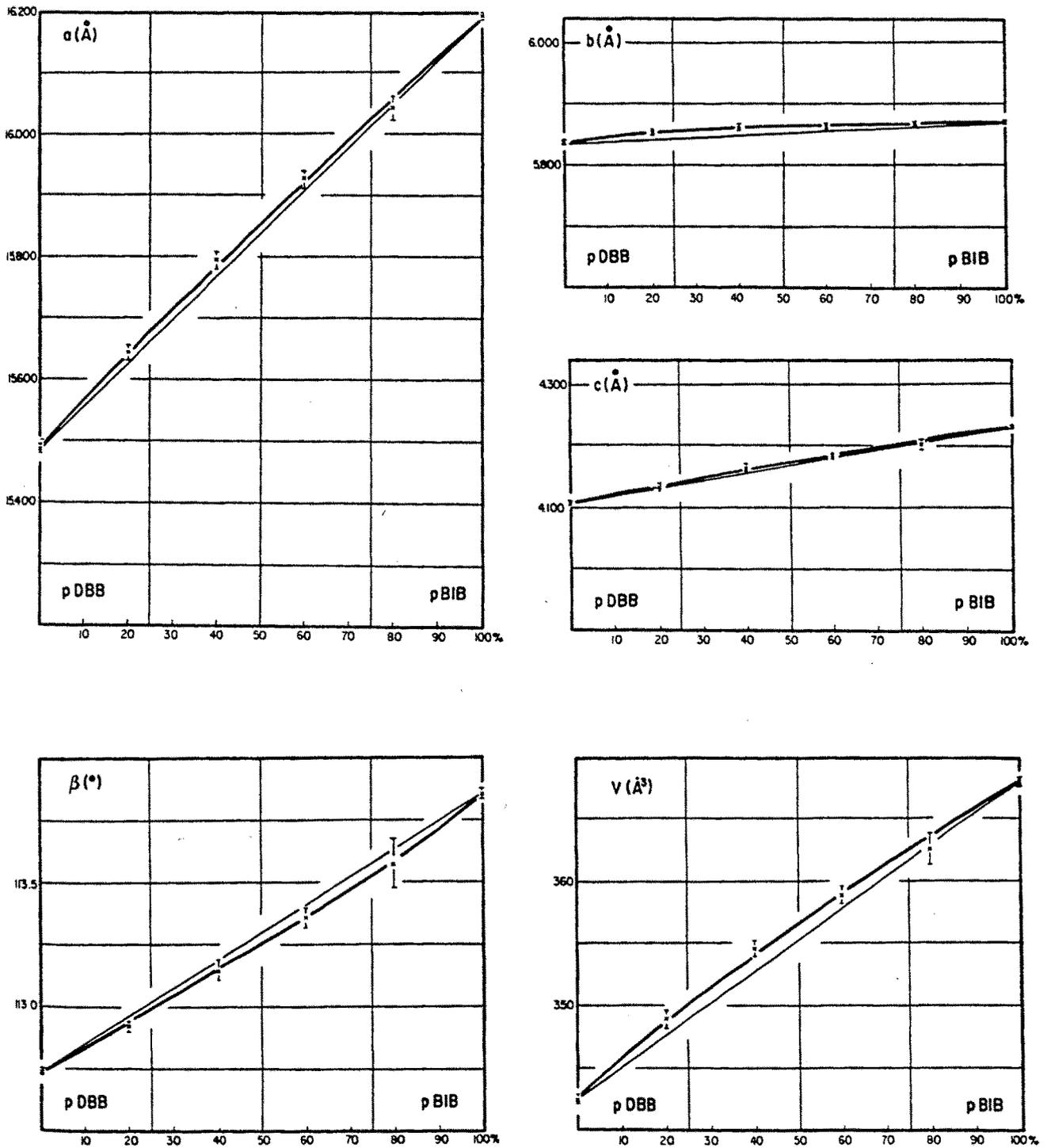


FIGURA IV.29: Variación de los parámetros cristalinos con la composición del sistema pDBB-pBIB.

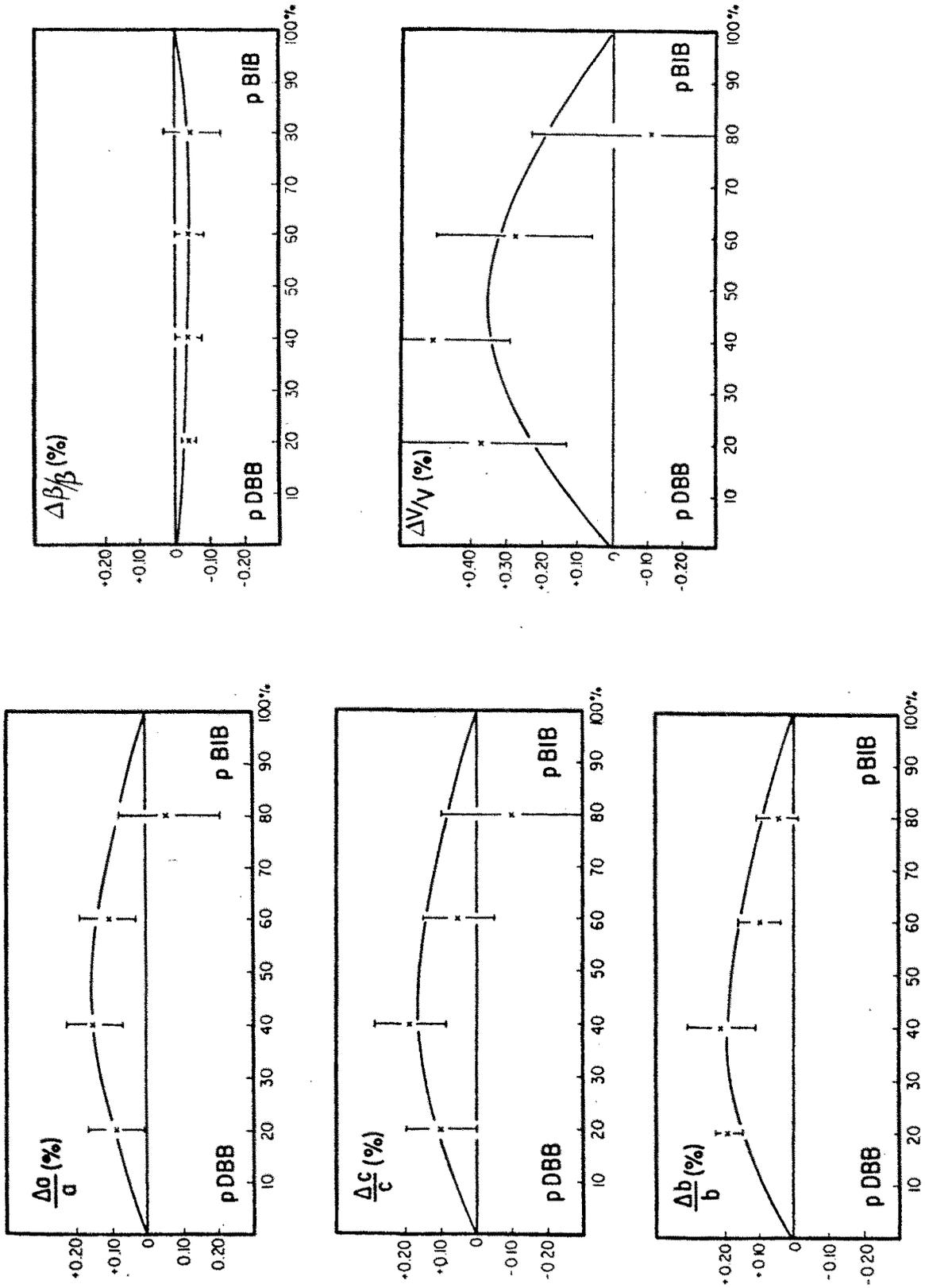


FIGURA IV.30: Variaciones relativas de los parámetros cristalinicos de las aleaciones del sistema pDBB-pBIB.

%	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å <sup>3</sup> )
pDBB	15.487 (2)	5.836(2)	4.108(1)	112.74(1)	342.5(3)
20	15.643 (6)	5.854(2)	4.137(2)	112.92(1)	348.9(4)
40	15.795 (6)	5.862(3)	4.166(2)	113.15(2)	354.6(4)
60	15.929 (7)	5.864(2)	4.185(2)	113.36(2)	358.9(4)
80	16.044(12)	5.868(2)	4.204(5)	113.58(5)	362.7(6)
pBIB	16.196 (6)	5.872(3)	4.233(2)	113.86(2)	368.2(3)

TABLA IV.22: Parámetros cristalinos de las aleaciones del sistema pDBB-pBIB.

También podemos remarcar una débil desviación positiva de todos los parámetros respecto a la recta de Vegard, excepto el ángulo  $\beta$  que es debilmente negativa; las variaciones relativas de la Figura IV.30, nos da valores máximos de 0.16% para a, 0.19% para b, 0.17% para c, 0.36% para el volumen y de -0.04% para  $\beta$ . En conjunto todas las variaciones de los parámetros cristalinos con la composición son prácticamente simétricas respecto a la composición equimolar.

Los valores de los principales coeficientes del tensor de deformación composicional varían poco con la composición; el cálculo de este tensor se ha efectuado asignando a las variaciones de todos los parámetros cristalinos un polinomio de segundo grado, excepto el parámetro c para el que se ha tomado una variación lineal. En este sistema  $K_1$  y  $K_3$  son prácticamente constantes, mientras que  $K_2$  desciende ligeramente llegando a tomar valores negativos en composiciones muy cercanas al pBIB (Figura IV.31). Los valores son los siguientes:

$$\begin{aligned} K_1 &\approx 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ K_2 &\approx 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ K_3 &\approx 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La dirección del coeficiente de máxima deformación ( $K_1$ ) forma un ángulo ( $\varphi$ ) con el parámetro a que varía de  $10^\circ$  en las aleaciones próximas al pDBB, a  $20^\circ$  en composiciones ricas en pBIB (Figura IV.31). Los valores de la anisotropía y del cociente entre  $K_1$  y  $K_3$  son prácticamente constantes a lo largo de todo el sistema, mientras que  $K_2/K_3$  disminuye ligeramente:

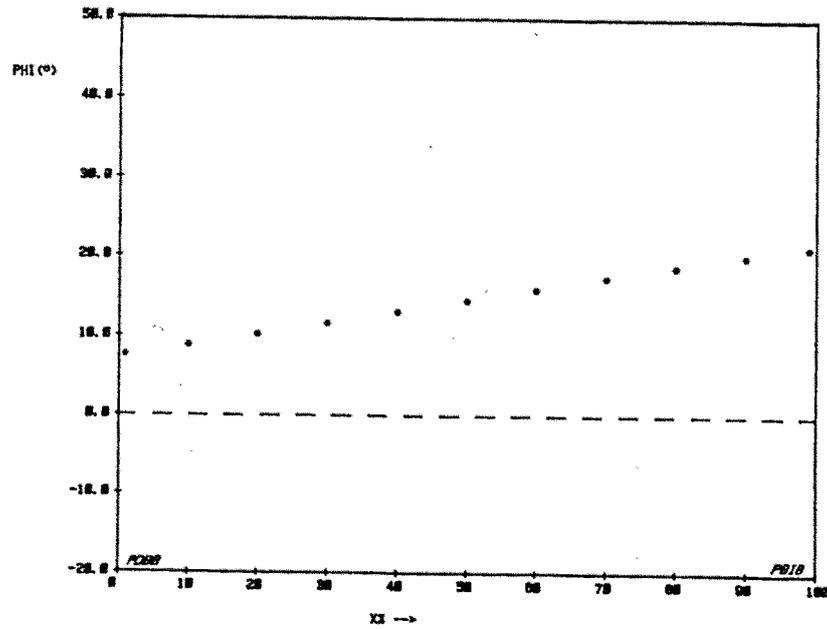
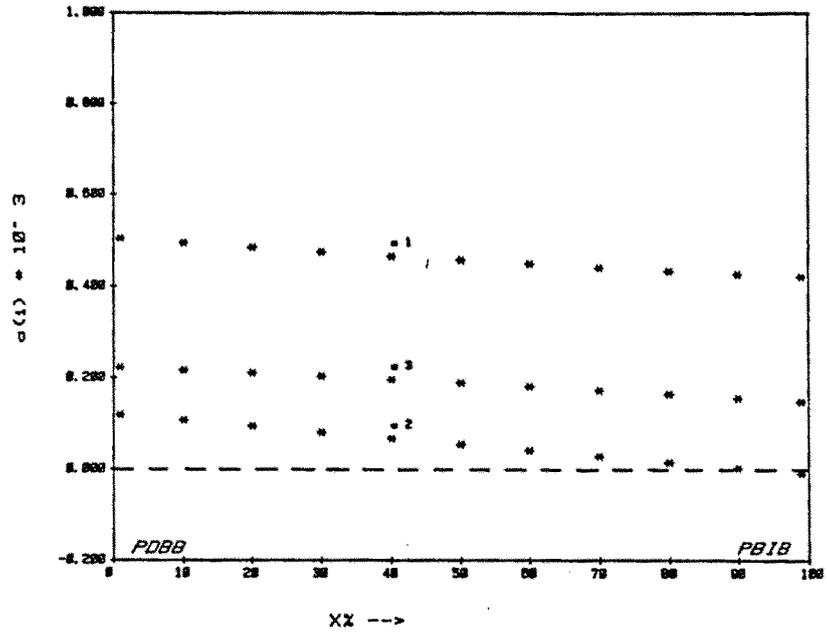


FIGURA IV.31: Tensor de deformación composicional del sistema pDBB-pBIB.

% pBIB	Anisotropía	$K_1/K_3$	$K_2/K_3$
20	1.8	2.3	0.5
50	2.0	2.4	0.3
80	2.1	2.6	0.1

El coeficiente volumétrico  $K_v$ , suma de los tres coeficientes refleja también esta débil variación, sus valores extremos son  $0.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$  para composiciones próximas al pDBB y de  $0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$  en el lado rico en pBIB.

En general todos los resultados experimentales analizados hasta aquí nos confirman que en la construcción de los cristales mixtos la sustitución de una molécula con dos átomos de bromo por otra de mayor tamaño que contiene un átomo de bromo y uno de yodo, provoca una deformación del edificio cristalino, que es prácticamente la misma en todo el margen de composición y que es mínima en la dirección de **b**; es decir, desde el punto de vista de la deformación cuesta lo mismo introducir una molécula de pBIB en aleaciones ricas en pDBB que en las aleaciones ricas en pBIB; tan sólo se observa una evolución en la dirección de la deformación máxima; a medida que el cristal mixto posee más moléculas de pBIB en su estructura, la mayor modificación en las interacciones halógeno-halógeno se produce en una dirección sucesivamente más alejada de **a**, y para composiciones superiores al 90% en pBIB esta sustitución provoca una ligera contracción de la estructura en la dirección de **b**.

#### IV.1.5.c- Diagrama teórico

La Tabla IV.23, muestra las temperaturas y entropías de fusión de los compuestos de partida, utilizados para el cálculo del dominio sólido+líquido del sistema binario pDBB-pBIB. Para la realización del mismo, también se ha tenido en cuenta la presencia de un mínimo de Gibbs, determinado experimentalmente (355.45 K para la composición 38% pBIB). El mejor acuerdo entre liquidus calculado y experimental, se ha conseguido tomando un polinomio de cuarto grado para la expresión de la  $G_{\text{exceso}}$  de las fases sólidas. Los coeficientes de Redlich-Kister calculados se hallan en la Tabla IV.23.

El programa PROPHASE nos proporciona el diagrama calculado que se muestra en la Figura IV.32. La diferencia máxima entre el diagrama calculado y

experimental supera 0.5 K. Es de señalar que los valores  $G_{\text{exceso}}^S$  de las aleaciones de este sistema son del mismo orden que en el sistema pBCB-pBIB, al igual que los parámetros cristalinos de exceso.

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$c_1$	$c_2$	$c_3$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$c_4$
pDBB	359.60	56.23				
pBIB	363.15	51.88	1162.90	364.05	154.08	-836.03

TABLA IV.23.: Parámetros termodinámicos del sistema pDBB-pBIB.

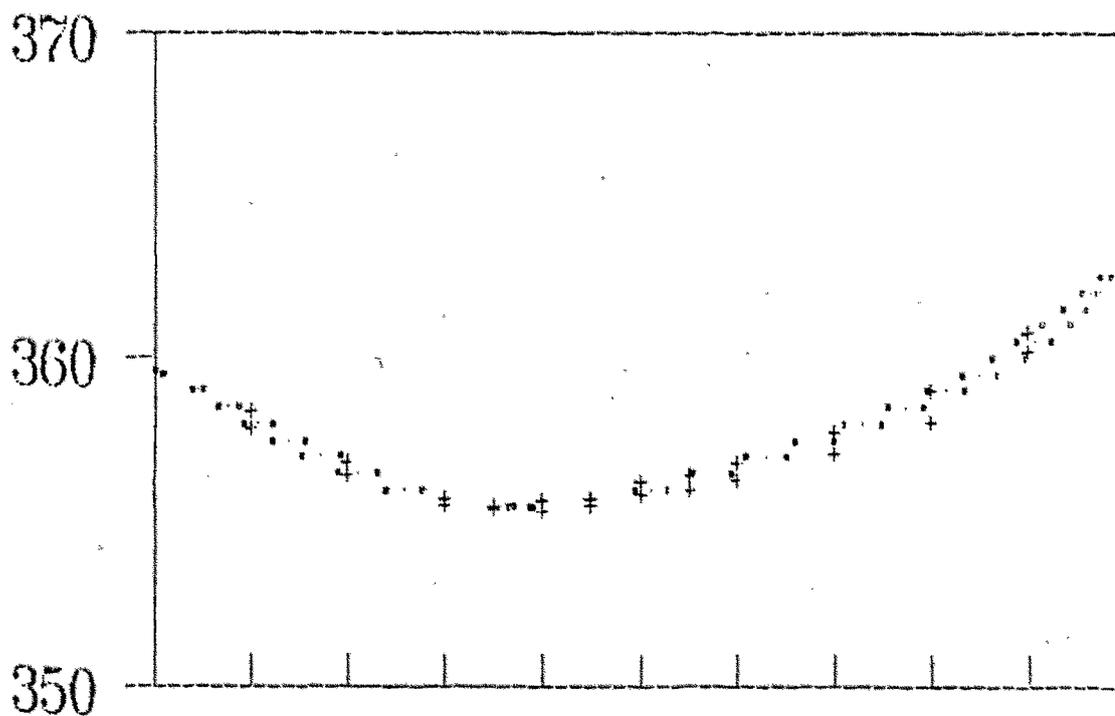


FIGURA IV.32: Diagrama calculado del sistema pDBB-pBIB (+ puntos experimentales).

### IV.1.6- *p*DICLOROBENCENO - *p*DIBROMOBENCENO (*p*DCB-*p*DBB)

#### IV.1.6.a- Diagrama de fases

Ya hemos mencionado la presencia de dos transiciones polimórficas en el *p*DCB, y la ausencia en el *p*DBB, por lo que no insistiremos aquí. Este sistema binario fue el primero entre derivados bencénicos que estudió nuestro equipo ( Maïga, 1983; Haget et al, 1984). La miscibilidad entre estos dos compuestos había sido el objeto de diversos trabajos, todos ellos muy parciales que la definían como total. Sólo nombraremos a Beck et al,(1906), Campbell et al,(1948) y Bellows et al,(1978).

Sin embargo, el estudio realizado por Maïga muestra sin ambigüedad, el desdoblamiento de las reflexiones en los difractogramas de las composiciones centrales, siendo las fases límites estables a 293 K, 39% y 72% molar de *p*DBB. Por otro lado, la realización de difractogramas a diferentes temperaturas permite determinar que este dominio de inmiscibilidad no llega hasta la fusión de las aleaciones, sino que está delimitado por un solvus cuya temperatura crítica es aproximadamente de 330 K. Estos resultados junto con el análisis térmico, dieron lugar al diagrama de fases binario de la Figura IV.33. En ella podemos observar que el polimorfismo del *p*DCB se traduce en la existencia de una invariante eutéctica a 325.4 K, como en todos los sistemas, restringida a composiciones muy ricas en *p*DCB (entre 1% y 3% en *p*DBB). Por otro lado la fusión de las aleaciones  $\alpha$  tiene lugar a través de un dominio sólido-líquido de anchura máxima que alcanza 10 K. Los valores se detallan en la Tabla IV.24.

%	$T_{\text{sol}}$ (K)	$T_{\text{liq}}$ (K)
<i>p</i> DCB	325.7±0.4	
10	326.2±0.2	326.6±0.2
20	326.8±1.1	328.6±1.4
30	327.6±0.3	332.0±0.6
40	330.0±0.8	336.3±0.9
50	334.0±0.6	340.5±0.8
60	335.1±1.5	345.2±1.7
70	341.1±1.6	350.5±1.8
80	345.2±1.0	352.7±0.9
90	351.8±1.0	356.6±0.7
<i>p</i> DBB	359.6±0.3	

TABLA IV.24: Temperaturas de solidus y liquidus en el sistema *p*DCB-*p*DBB.

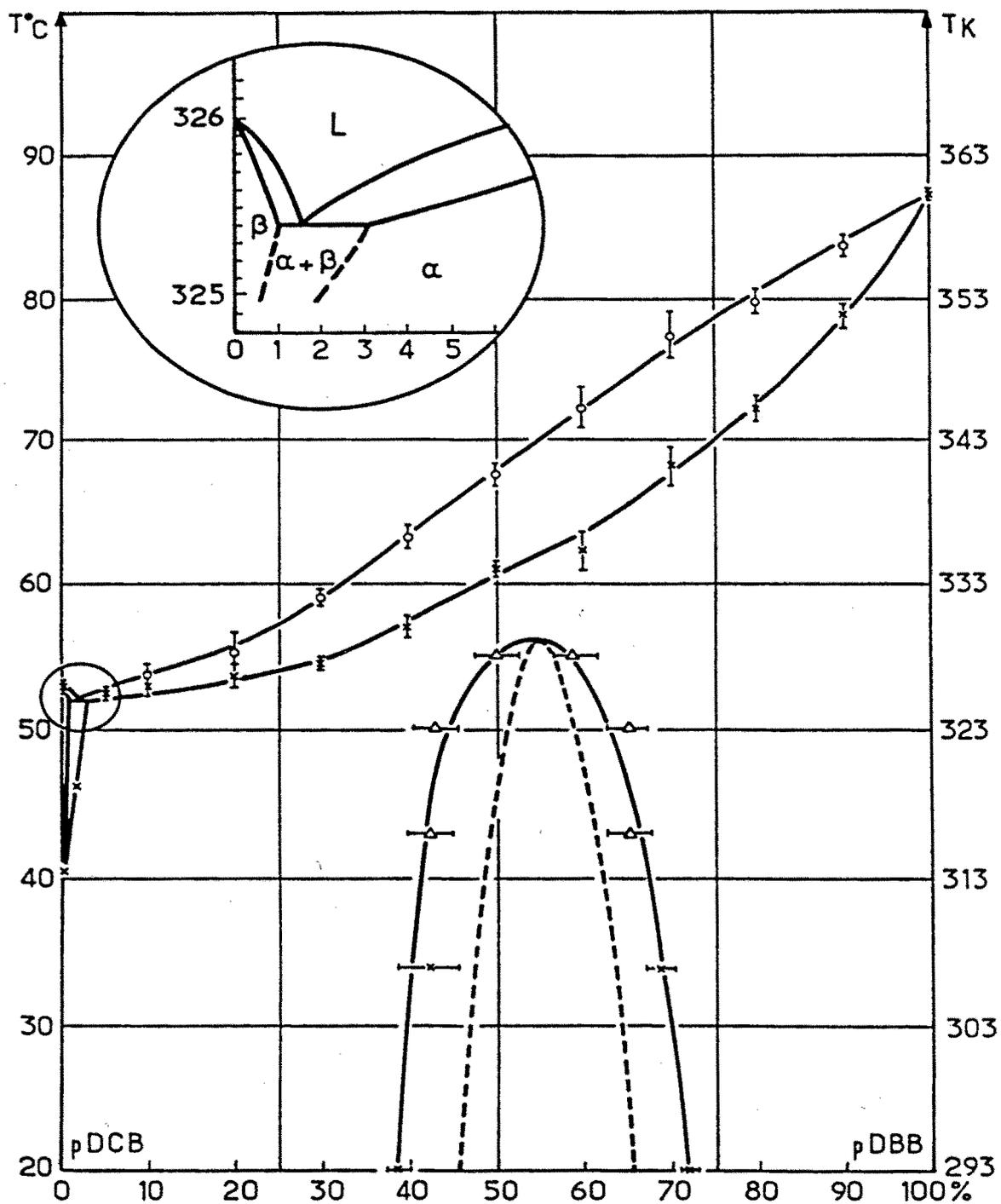


FIGURA IV.33: Diagrama de fases experimental del sistema pDCB-pDBB.

La evolución de la entalpía molar  $\Delta H$  correspondiente a la fusión de las aleaciones, en función de su contenido en pDBB, se muestra en la Figura IV.34 y los valores junto con los márgenes de error se detallan en la Tabla IV.25. Todos los valores se sitúan por debajo de la recta correspondiente a la idealidad termodinámica, siendo máxima esta desviación en la composición central, alcanzando el valor de  $1000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

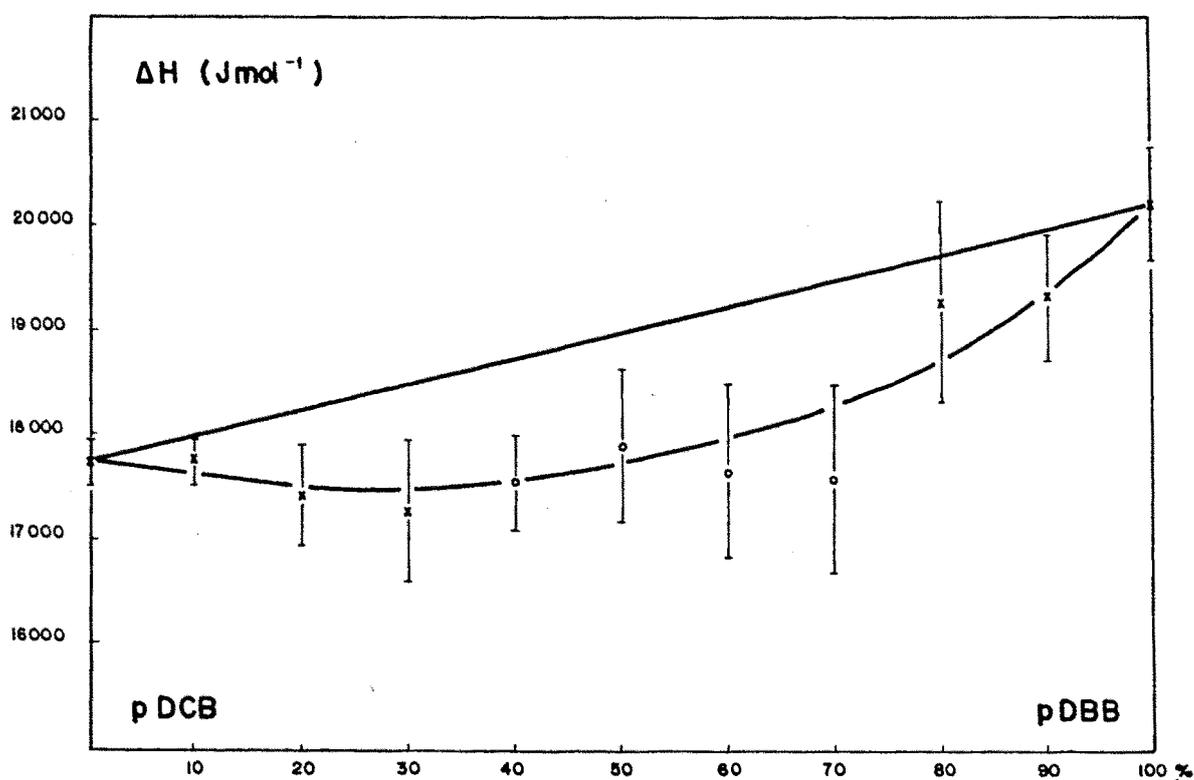


FIGURA IV.34: Variación de la entalpía de fusión de las aleaciones del sistema pDCB-pDBB.

%	d (g·cm <sup>-3</sup> )	ΔH (J·mol <sup>-1</sup> )	ΔH (J·cm <sup>-3</sup> )
pDCB	1.516	17740±180	182.9±1.9
10	1.592	17760±230	181.4±2.3
20	1.677	17400±470	177.1±4.8
30	1.751	17270±670	174.1±6.8
40	1.825	17550±440	175.4±4.4
50	1.896	17920±760	177.4±7.5
60	1.976	17660±800	174.1±7.9
70	2.048	17550±900	171.7±8.8
80	2.129	19300±950	188.3±9.3
90	2.208	19340±600	188.0±5.8
pDBB	2.288	20220±510	196.1±4.9

TABLA IV.25: Entalpías de fusión del sistema pDCB-pDBB.

#### IV.1.6.b- Análisis cristalográfico

La determinación de los parámetros cristalinos se ha llevado a cabo por afinamiento por mínimos cuadrados de los espaciados obtenidos de los diagramas de difracción de Rayos X. En la Tabla IV.26, se hallan los valores obtenidos de las aleaciones estables e inestables de este sistema; el pDBB tiene todos los parámetros cristalinos superiores al pDCB, excepto **b** que tiene prácticamente el mismo valor en los dos compuestos. La representación en función de la composición se halla en la Figura IV.35. En primer lugar podemos señalar, que ya sean termodinámicamente estables o metaestables, en todas las aleaciones, los parámetros **b**, **c** y  $\beta$  son casi insensibles a la variación de composición, situándose los valores de los dos primeros por encima de la recta de Vegard, mientras que el ángulo  $\beta$ , se sitúa por debajo.

El parámetro **a** aumenta fuertemente con el contenido de pDBB, presentando una desviación positiva a la recta de idealidad cristalográfica, máxima en la zona de las aleaciones metaestables. Esta variación se refleja en la del volumen cristalino, que es idéntica a la del parámetro **a**, positiva y máxima en el interior del dominio de inmiscibilidad.

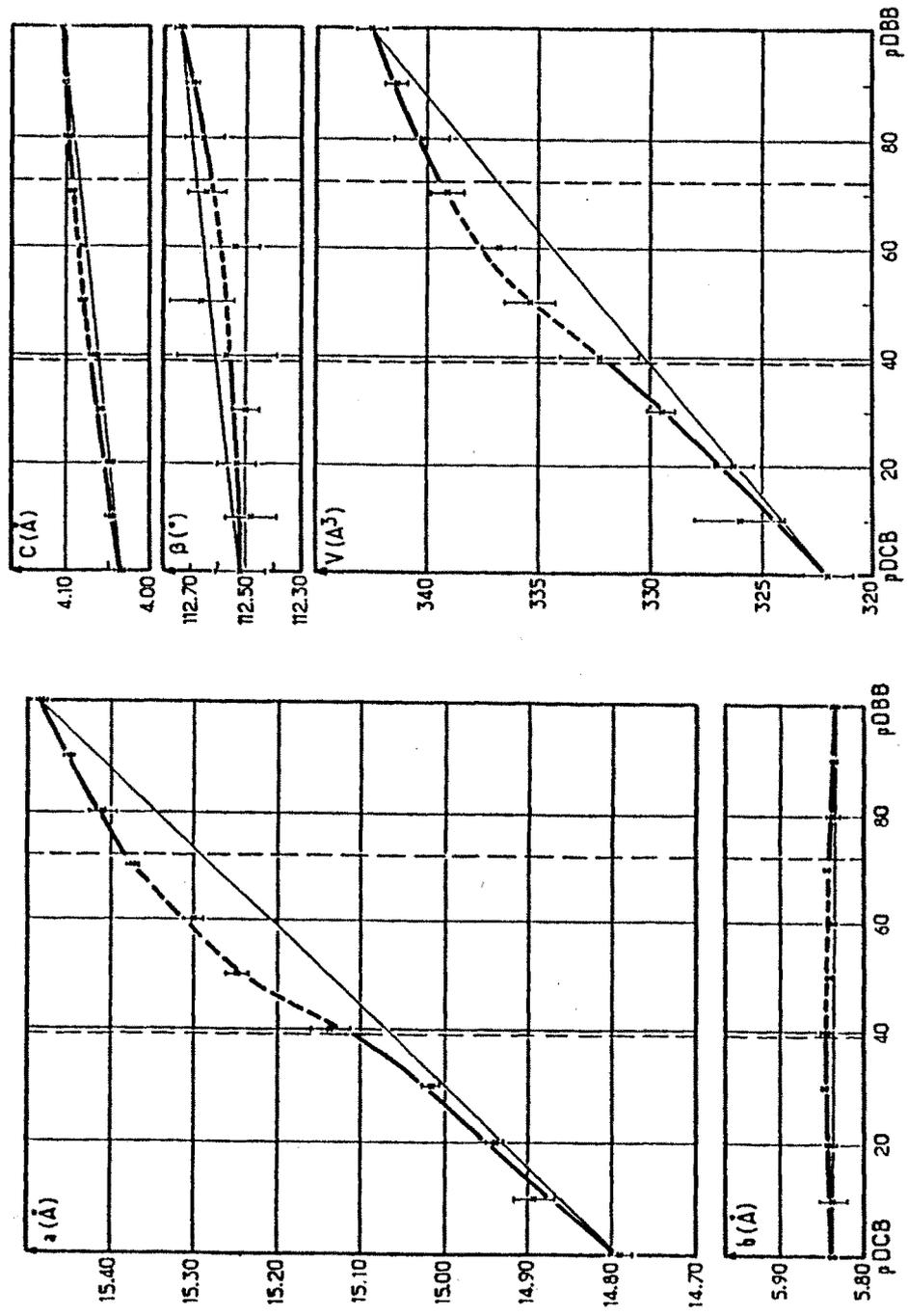


FIGURA IV.35: Variaciones de los parámetros cristalinicos de las aleaciones del sistema pDCB-pDBB.

%	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )
pDCB	14.792(6)	5.839(2)	4.036(2)	112.52(4)	322.0(5)
10	14.893(10)	5.837(7)	4.046(3)	112.48(5)	325.1(9)
20	14.942(5)	5.840(2)	4.048(1)	112.53(3)	326.3(4)
30	15.018(4)	5.846(1)	4.061(1)	112.50(2)	329.4(3)
40	15.138(11)	5.843(3)	4.067(3)	112.57(8)	332.2(8)
50	15.247(6)	5.842(2)	4.081(2)	112.66(5)	335.4(5)
60	15.300(5)	5.838(1)	4.081(1)	112.54(4)	336.7(3)
70	15.373(4)	5.842(1)	4.094(1)	112.64(3)	339.3(3)
80	15.410(7)	5.838(4)	4.098(2)	112.65(3)	340.2(6)
90	15.450(3)	5.838(1)	4.103(1)	112.69(1)	341.4(2)
pDBB	15.487(2)	5.836(2)	4.108(1)	112.74(1)	342.5(3)

TABLA IV.26: Parámetros cristalinos del sistema pDCB-pDBB.

Las variaciones relativas  $\Delta a/a$  y  $\Delta V/V$  se presentan en la Figura IV.36; confirman las evoluciones descritas anteriormente, positivas y máximas en la zona de metaestabilidad, donde  $\Delta a/a$  llega a ser 0.7% y  $\Delta V/V$  0.8%. También podemos observar que en las aleaciones estables ricas en pDBB, la desviación es mucho mayor que en las próximas al pDCB.

El tensor de deformación composicional ha sido calculado asignando estas variaciones a polinomios de diferentes grados: el parámetro **b** a un polinomio de segundo grado, **c** y  $\beta$  a uno de tercer grado y finalmente se ha utilizado un polinomio de cuarto grado en **a** y en **V**.

La Figura IV.37, muestran los coeficientes principales y el ángulo  $\varphi$ , calculados para diferentes composiciones de este sistema. Aquí, como en todos los sistemas de esta serie, la deformación es menor en las aleaciones ricas en moléculas de tamaño mayor. Sin embargo, aquí  $K_1$  muestra un comportamiento singular.

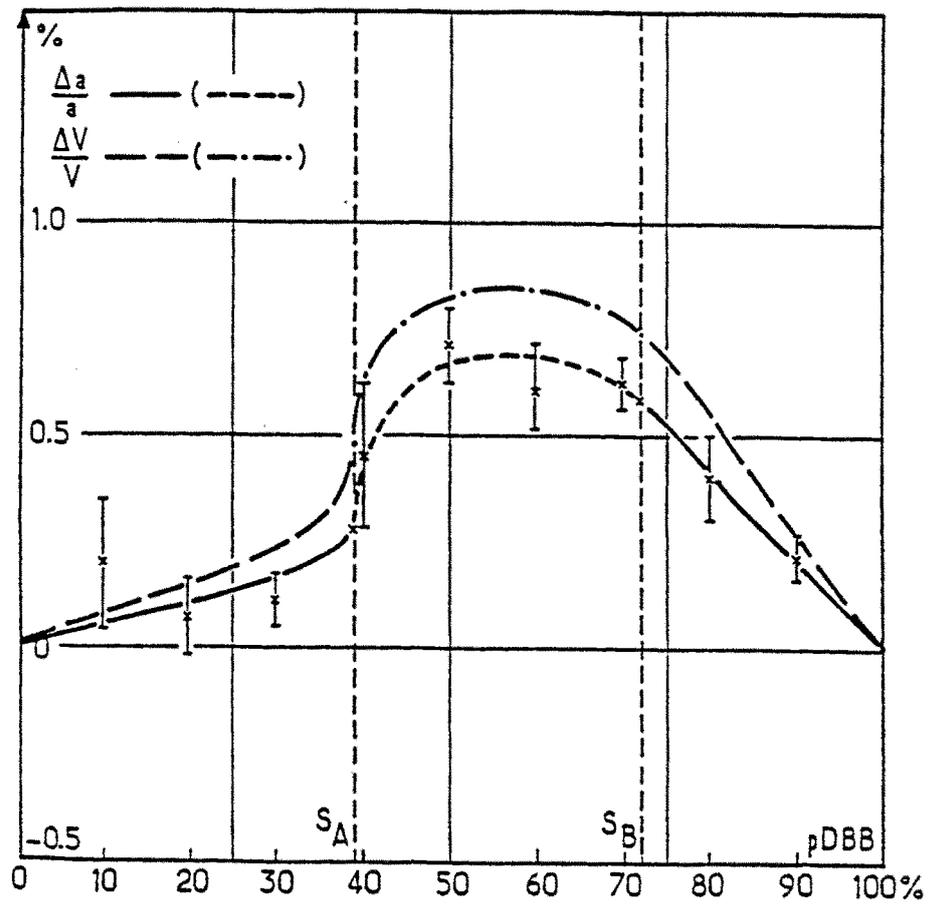


FIGURA IV.36: Variaciones relativas de los parámetros cristalinicos de las aleaciones del sistema pDCB-pDBB.

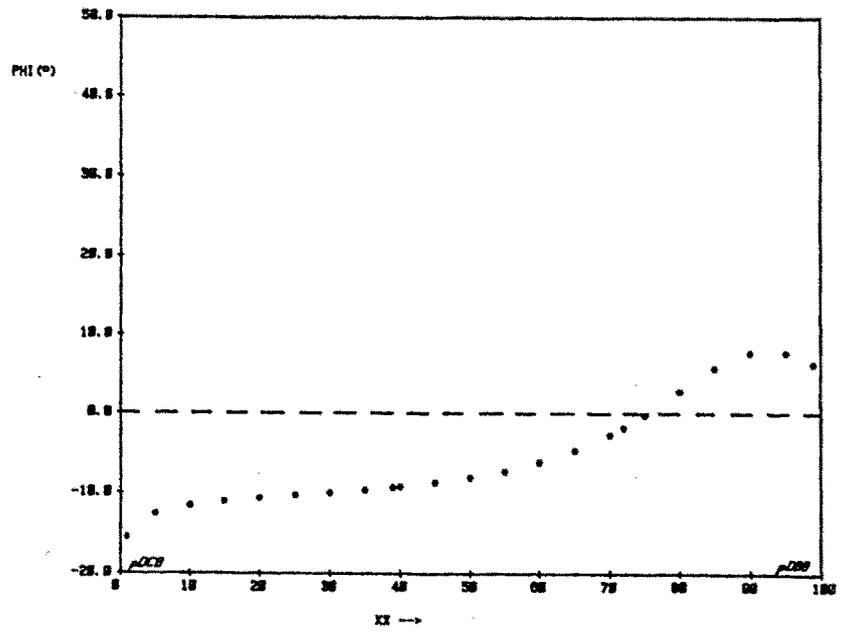
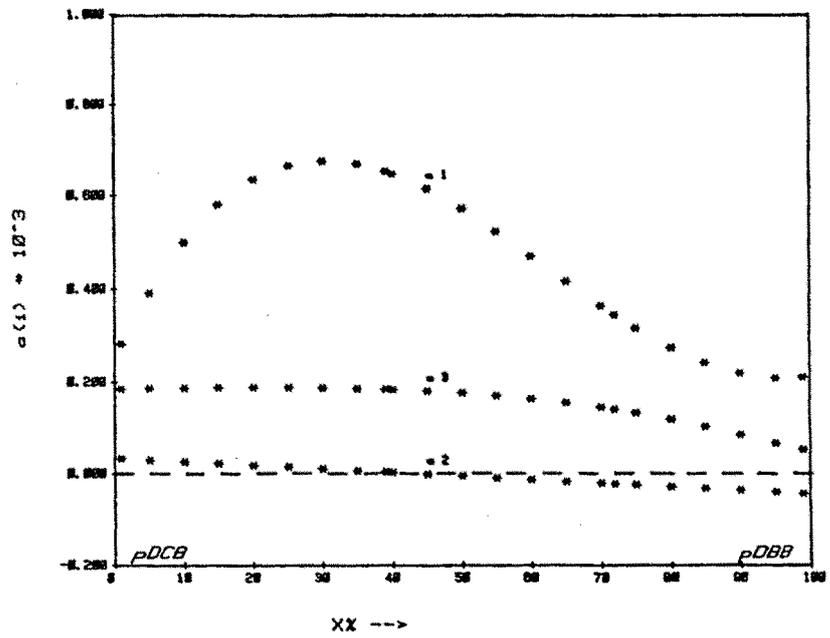


FIGURA IV.37: Tensor de deformación composicional del sistema pDCB-pDBB.

Los valores extremos son los siguientes:

$$0.70 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} > K_1 > 0.20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$$

$$0.03 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} > K_2 > -0.04 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$$

$$0.20 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} > K_3 > 0.05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$$

Aunque se ha de tener en cuenta que el valor máximo de  $K_1$  no se produce en un extremo sino en la composición 30% pDBB. El  $\varphi$  entre este coeficiente y el parámetro  $a$  aumenta de  $-17^\circ$  a  $6^\circ$ . La introducción de moléculas de pDBB en la estructura de las aleaciones moleculares, da lugar a una deformación del edificio mixto muy anisótropa, ya que se produce fundamentalmente en la dirección de  $K_1$ . Esta, es superior en las soluciones sólidas ricas en pDCB, alcanzando  $K_1$  el valor máximo en la composición de 30% en pDBB. Es de señalar, que en este sistema la deformación máxima se produce en una dirección cercana a la del parámetro  $a$ , en la que los contactos entre halógenos son más cortos.

Los valores de anisotropía y de las relaciones  $K_1/K_3$  y  $K_2/K_3$ , calculados en tres composiciones diferentes no muestran ninguna tendencia significativa.

% pDBB	Anisotropía	$K_1/K_3$	$K_2/K_3$
20	2.3	3.4	0.1
50	2.1	3.1	-0.1
80	2.3	2.3	-0.3

#### IV.1.6.c- Diagrama teórico

En este sistema se ha utilizado la misma metodología descrita en el primer diagrama de la serie. Así, las constantes termodinámicas introducidas en el programa LIQFIT, y los valores de los coeficientes de Redlich-Kister obtenidos, se hallan en las Tablas IV.27 y IV.28. La Figura IV.38, muestra el dominio sólido+líquido de la fusión de las aleaciones  $\alpha$ , así como las invariantes eutécticas, en las composiciones muy ricas en pDCB, obtenidas mediante el programa PROPHASE. La concordancia entre las temperaturas calculadas y las determinadas experimentalmente es manifiesta.

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$ (J·mol <sup>-1</sup> )
pDCB	325.88	54.94		
pDBB	359.60	56.23	1412.49	732.38

TABLA IV.27: Parámetros termodinámicos de la fase  $\alpha$  del sistema pDCB-pDBB.

	$T_1$ (K)	$\Delta S_2$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$ (J·mol <sup>-1</sup> )
pDCB	325.98	54.47		
pDBB	320.00	55.00	100.00	50.00

TABLA IV.28: Parámetros termodinámicos de las fases  $\beta$  del sistema pDCB-pDBB.

Sin embargo hemos de señalar que los valores de la energía libre de exceso de las aleaciones  $\alpha$ , no es suficientemente elevada, como para dar lugar a un dominio de inmiscibilidad a baja temperatura, tal como se ha determinado experimentalmente. No podemos, de momento, dar una explicación a este hecho; como veremos en los diagramas que siguen a continuación, en todos ellos, no ha sido posible determinar teóricamente los dominios de inmiscibilidad detectado por las técnicas analíticas.

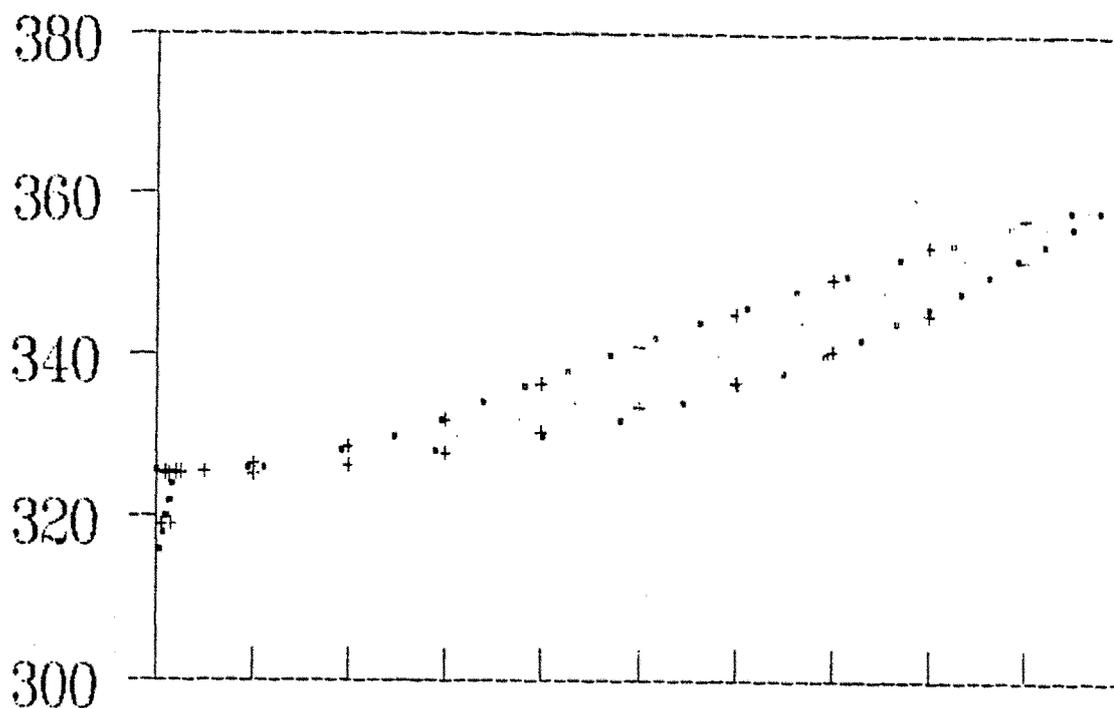


FIGURA IV.38: Diagrama calculado del sistema pDCB-pDBB (+ puntos experimentales)

#### IV.1.7- *p*CLOROIODOBENCENO - *p*BROMOIODOBENCENO (*p*CIB-*p*BIB)

##### IV.1.7.a- Diagrama de fases

De estos dos compuestos sólo se conoce la existencia de una fase monoclinica  $\alpha$ , cuyas características cristalográficas y termodinámicas hemos descrito en el capítulo III.

Brandstätter (1948) propone un diagrama tipo I de Roozeboom, es decir, una miscibilidad en todas proporciones; sin embargo hay que tener en cuenta que sólo determina las temperaturas de la curva liquidus.

El estudio de la difracción de Rayos X realizada a 20°C, nos ha mostrado que en realidad a esta temperatura y a composiciones centrales del diagrama son estables dos fases sólidas; en otras palabras, hemos puesto de manifiesto un dominio de inmiscibilidad situado entre dos soluciones sólidas límites de composiciones 29% y 71% molar en pBIB. Es de destacar que en este sistema, debido a la gran proximidad cristalográfica de las dos fases sólidas límites, el fenómeno de inmiscibilidad no es fácilmente observable, y tan sólo se ha determinado claramente en la reflexión  $(\bar{6}01)$  que presenta una variación mayor entre los dos productos de partida (Figura IV.39). El análisis de esta reflexión se ha llevado a cabo utilizando el método descrito en el capítulo II; es decir, no sólo en las aleaciones obtenidas por disolución-evaporación, sino que también se ha estudiado en aleaciones metaestables fabricadas por el método de fusión-templado. El objetivo de esta comparación ya se ha apuntado en el capítulo de métodos, sin embargo recordaremos aquí que ésta es de gran utilidad cuando las dos reflexiones correspondientes a las dos fases sólidas están muy próximas entre sí, eliminando las ambigüedades que pueden surgir en estos casos. (Figura IV.40).

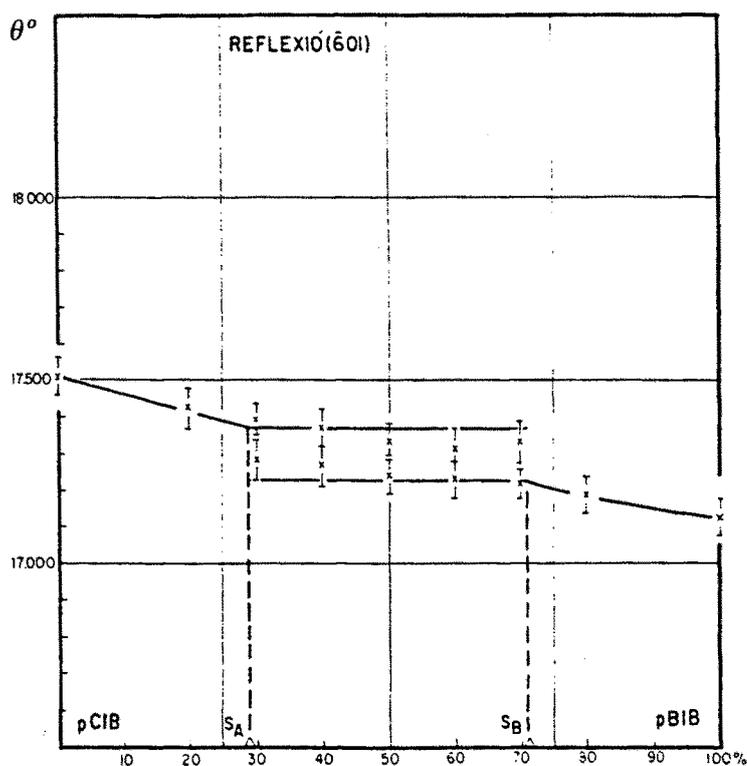


FIGURA IV.39: Variación de la reflexión  $(\bar{6}01)$  del sistema pCIB-pBIB con la composición.

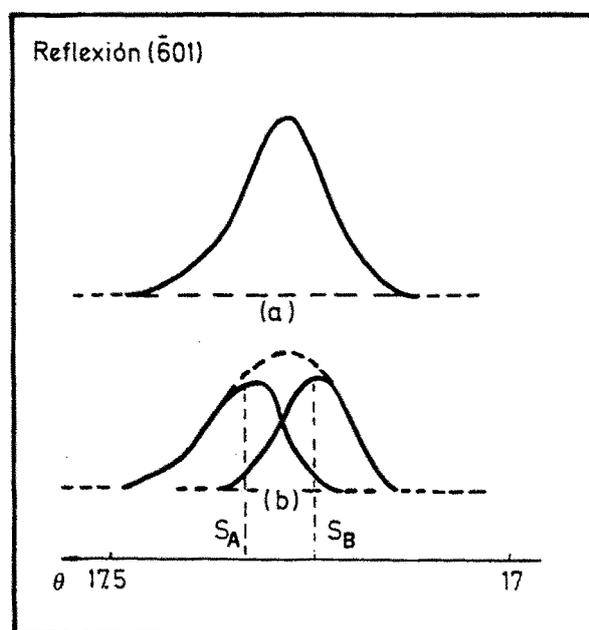


FIGURA IV.40: Reflexión ( $\bar{6}01$ ) para la aleación 50pCIB-50pBIB (por fusión-templado y por evaporación).

El análisis de las señales térmicas de DSC y la aplicación del método de los "factores de forma" nos ha permitido conocer por un lado las temperaturas de las curvas solidus y liquidus y, por otro, en algunas composiciones el paso de un dominio sólido bifásico a un dominio sólido monofásico (Tabla IV.29). Esta transición es lenta y energéticamente muy débil, ya que se produce por difusión al estado sólido; se manifiesta sólo por un inicio menos brusco del pico de fusión, de tal forma que el "factor de forma" definido como  $|T_0 - T_D|$  tiene un valor superior, o bien por un cambio de pendiente de la línea de base (ver el apartado III.2.3); de ahí que la determinación de su temperatura sea menos precisa que otras, y por lo tanto su incertidumbre, reflejada en las barras de error que son superiores.

La Figura IV.41 muestra la totalidad del diagrama de fases obtenido: un dominio de inmiscibilidad situado a  $20^\circ\text{C}$  entre las composiciones de 29% y 71% en pBIB, que no llega a intersectar la curva sólidos; la temperatura crítica ( $T_c$ ) del mismo se puede situar aproximadamente a 314 K. A temperaturas más elevadas existe un dominio monofásico donde la miscibilidad al estado sólido se produce en todas las proporciones, y que se

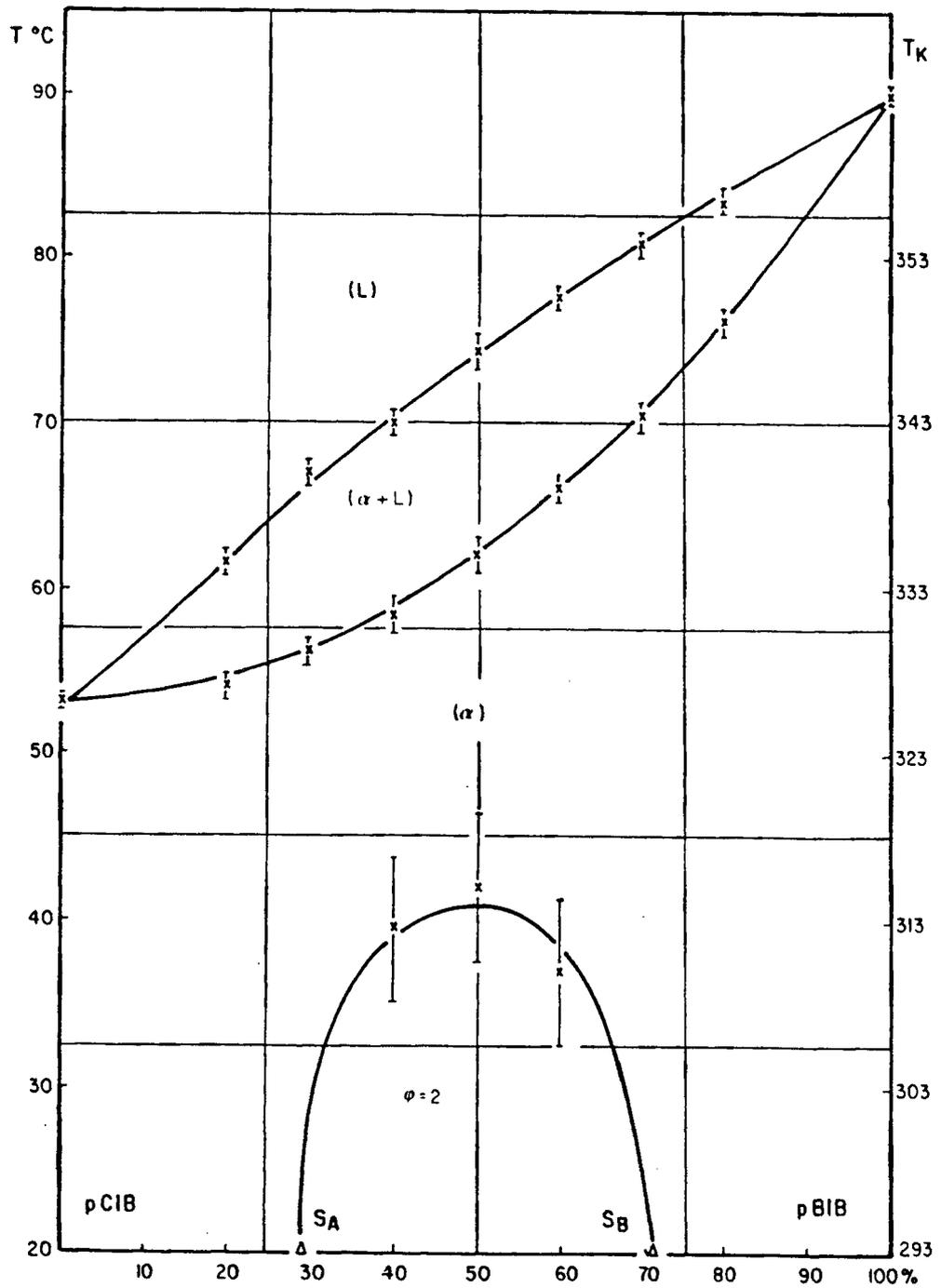


FIGURA IV.41: Diagrama de fases experimental del sistema pCIB-pBIB.

extiende hasta llegar a la fusión de las aleaciones; ésta tiene lugar a través de un dominio sólido-líquido cuya anchura máxima llega a ser de 12 K para la composición equimolar.

%	$T_{\text{solvus}}$	$T_{\text{sol}}$	$T_{\text{liq}}$
pCIB		$326.2 \pm 0.3$	
20		$327.1 \pm 0.6$	$334.6 \pm 0.7$
30		$329.3 \pm 0.7$	$340.1 \pm 0.7$
40	$312.8 \pm 1.1$	$331.5 \pm 1.0$	$343.1 \pm 0.6$
50	$315.6 \pm 3.0$	$335.3 \pm 0.9$	$347.6 \pm 0.9$
60	$310.2 \pm 4.0$	$339.2 \pm 0.7$	$350.8 \pm 0.7$
70		$343.6 \pm 0.8$	$354.0 \pm 0.8$
80		$349.3 \pm 0.8$	$356.7 \pm 0.7$
pBIB		$363.2 \pm 0.3$	

TABLA IV.29: Temperaturas en K características del sistema pCIB-pBIB.

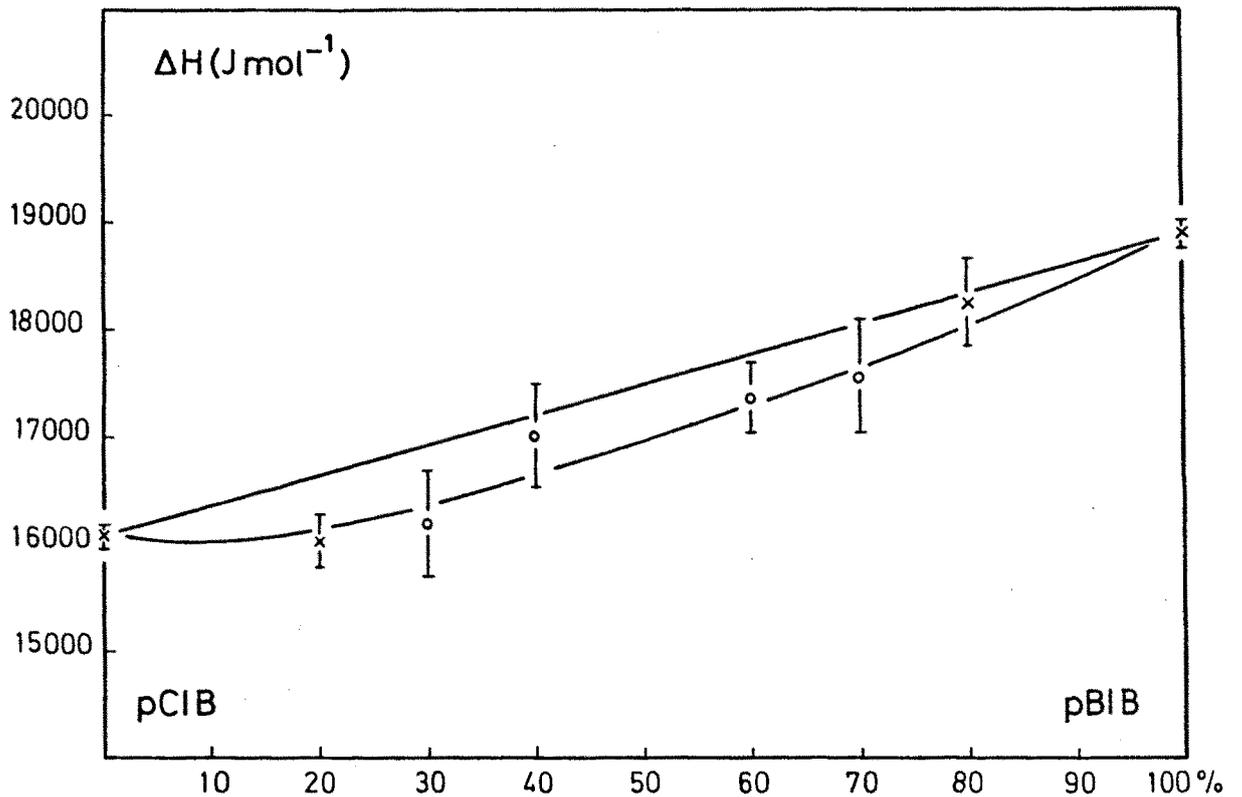


FIGURA IV.42: Entalpías de fusión del sistema pCIB-pBIB.

En la Tabla IV.30 y en la Figura IV.42 presentamos las entalpías de fusión de las aleaciones estables, junto con las aleaciones metaestables de las composiciones centrales del diagrama de fases. Hay que remarcar que todos los valores se pueden corresponder a una única curva de variación, situada por debajo de la variación lineal, aunque en algunos puntos las barras de error llegan a cortarla. La desviación máxima de esta entalpía se puede cuantificar en  $550 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , valor que es inferior a los dos sistemas anteriores.

%	d ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
pCIB	2.193	$16100\pm 100$	$149.0\pm 2.0$
20	2.266	$16043\pm 272$	$147.0\pm 2.5$
30	2.303	$16210\pm 499$	$148.3\pm 4.6$
40	2.332	$16681\pm 1100$	$152.3\pm 10.0$
50	2.370	$16171\pm 1000$	$147.4\pm 10.0$
60	2.398	$14953\pm 303$	$149.5\pm 2.9$
70	2.451	$17595\pm 580$	$160.0\pm 5.3$
80	2.477	$18357\pm 480$	$166.6\pm 4.4$
pBIB	2.561	$18840\pm 130$	$172.0\pm 3.0$

TABLA IV.30: Entalpías de fusión del sistema pCIB-pBIB.

#### IV.1.7.b- Análisis cristalográfico

En cuanto a los parámetros cristalinos ocurre algo similar a las entalpías de fusión. La Tabla IV.31 muestra los valores determinados para soluciones sólidas estables y metaestables. En general todos los parámetros aumentan de valor (excepto b) al pasar del pCIB al pBIB, sin embargo esta diferencia no es tan marcada como en los sistemas ya descritos. Su variación con la composición es continua en todos los casos, prácticamente lineal para b y c, con desviación positiva el parámetro a y ligeramente negativa el ángulo  $\beta$ . El volumen muestra un comportamiento similar al parámetro a (Figura IV.43).

%	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å <sup>3</sup> )
pCIB	15.818(4)	5.912(2)	4.214(2)	113.61(1)	361.1(3)
20	15.907(8)	5.899(4)	4.218(4)	113.66(3)	362.5(6)
40	16.001(6)	5.895(2)	4.223(2)	113.70(2)	364.8(4)
50	16.032(6)	5.890(3)	4.224(2)	113.69(2)	365.2(4)
60	16.094(7)	5.891(3)	4.231(3)	113.76(2)	367.1(5)
80	16.146(7)	5.880(4)	4.228(3)	113.80(2)	367.3(5)
pBIB	16.196(6)	5.872(3)	4.233(2)	113.86(2)	368.2(3)

**TABLA IV.31:** Parámetros cristalinicos de las aleaciones del sistema pCIB-pBIB.

Las variaciones relativas de estos parámetros (Figura IV.44), al igual que en los casos anteriores, confirman las evoluciones descritas. El parámetro **a** muestra una desviación positiva y máxima de 0.25% en la aleación equimolar, mientras que la variación lineal del parámetro **b** pasa a ser una ligera desviación negativa que no supera un 0.05% en la composición central. En el ángulo  $\beta$  las desviaciones son incluso menores, de 0.02% en el 50% en pBIB; es también en esta composición donde el volumen de la celda alcanza su mayor desviación a la recta de Vegard, que se puede cuantificar en un 0.30%.

Para el cálculo del tensor de deformación composicional, hemos asignado un polinomio de segundo grado a las variaciones de los parámetros **a**,  $\beta$  y **V**, y lineales para los parámetros **b** y **c**.

A lo largo del sistema los coeficientes principales toman los valores siguientes:

$$\begin{aligned}
 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} > K_1 > 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\
 K_2 &= -0.06 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\
 K_3 &= 0.02 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

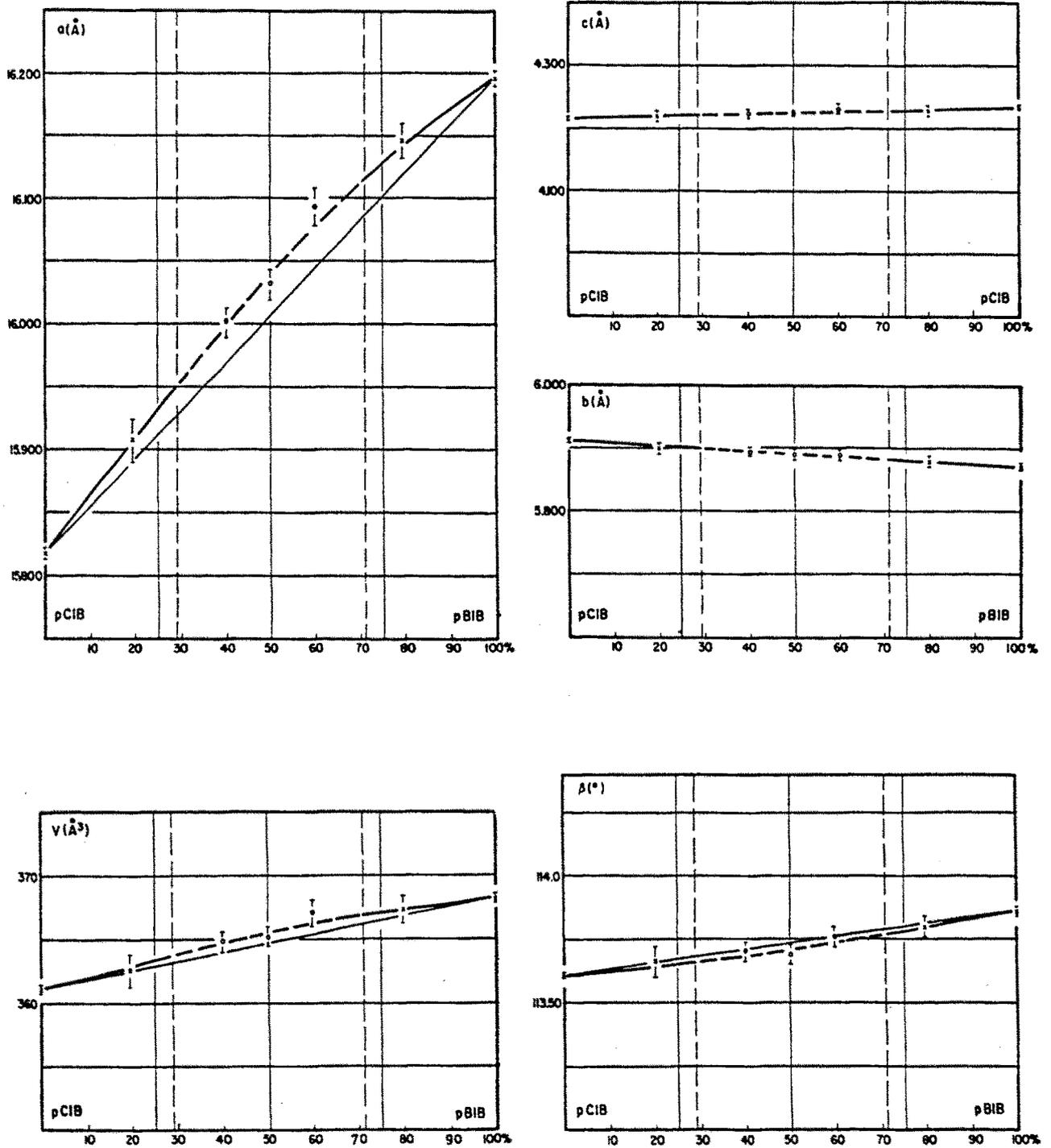


FIGURA IV.43: Variación de los parámetros cristalinos con la composición del sistema pCIB-pBIB.

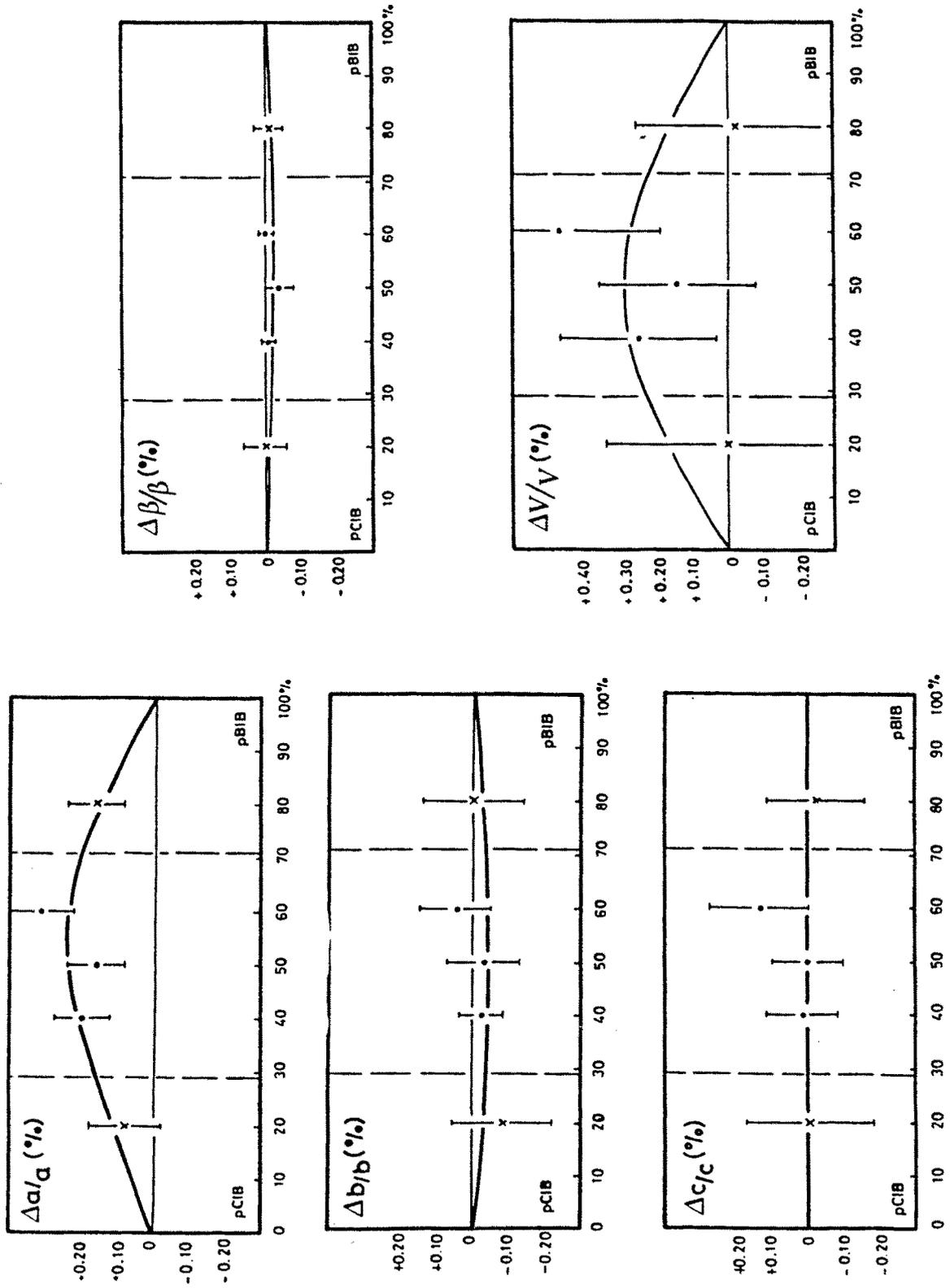


FIGURA IV.44: Variaciones relativas de los parámetros cristalinos de las aleaciones del sistema pCIB-pBIB.

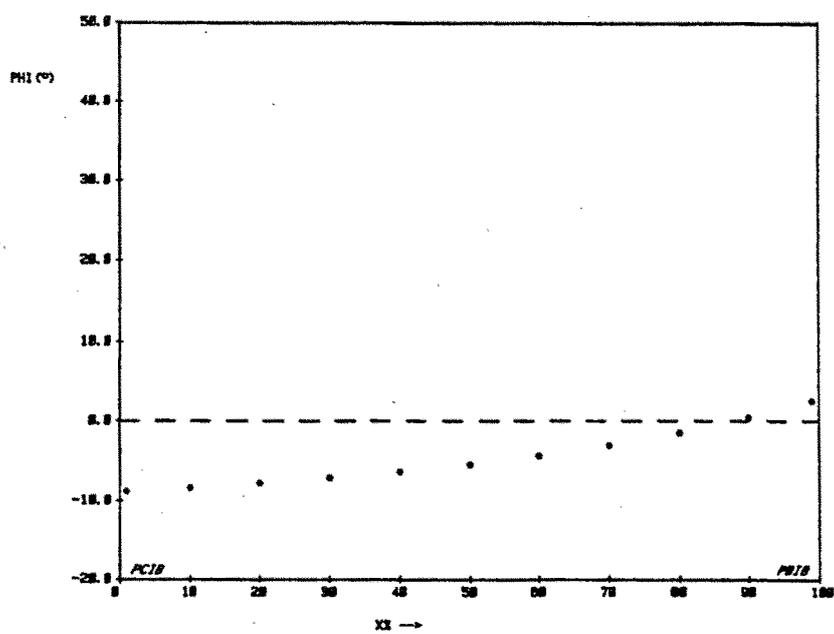
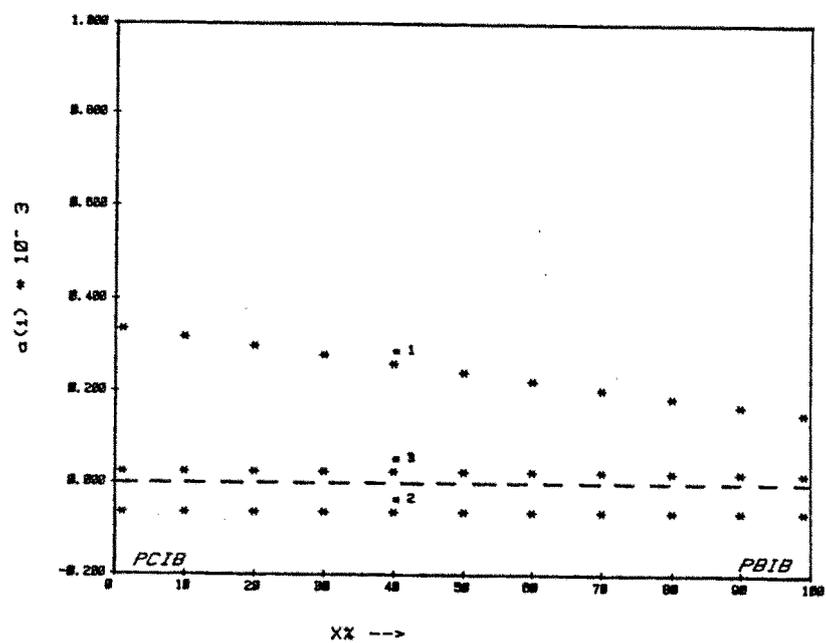


FIGURA IV.45: Tensor de deformación composicional del sistema pCIB-pBIB.

El coeficiente de máxima deformación disminuye ligeramente con el aumento de pBIB, mientras que  $K_2$  y  $K_3$  son constantes en todo el margen de composición. El ángulo  $\varphi$  que forma la dirección de mayor deformación y el parámetro  $a$  aumenta, desde  $-8^\circ$  en el extremo del pCIB, a  $+4^\circ$  en el lado rico en pBIB (Figura IV.45).

Los valores de la anisotropía y de las relaciones entre coeficientes para tres composiciones distintas son las siguientes:

% pBIB	Anisotropía	$K_1/K_3$	$K_2/K_3$
20	3.5	12.1	-2.6
50	3.6	10.1	-2.7
80	3.9	8.5	-3.0

Hay un ligero aumento de la anisotropía con la composición, sin embargo el coeficiente volumétrico  $K_v$  disminuye de  $0.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$  a  $0.01 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ .

Desde el punto de vista de la deformación podemos decir que al introducir una molécula de pBIB en el pCIB hay una contracción en la dirección de  $b$ , es decir, las distancias entre halógenos se separarán en la dirección de  $a$ , mientras que en la de  $b$  disminuirán ( $K_2$  es negativo). Este fenómeno es más marcado en las composiciones ricas en pCIB que en las más cercanas al pBIB en las que  $K_1$  se acerca a la dirección de  $[h00]$ ; una tendencia similar se ha descrito anteriormente para el sistema pBCB-pCIB, en el que al igual que este en sistema los dos compuestos presentan desorden orientacional, y un mayor número de contactos diferentes entre halógenos. Por otro lado, el bajo valor de  $K_3$  nos indica que la variación en las distancias halógeno-halógeno se produce prácticamente en la dirección del parámetro  $a$ , mientras que en  $c^*$  esta variación es casi nula.

#### IV.1.7.c- Diagrama teórico

A partir de las constantes termodinámicas de la fusión de los dos compuestos de partida, pCIB y pBIB, y de las temperaturas de la curva liquidus, el programa LIQFIT ha proporcionado la energía libre de exceso de las aleaciones moleculares de este sistema (Tabla IV.32). El mejor afinamiento se ha conseguido para cuatro coeficientes.

La Figura IV.46, muestra el diagrama obtenido a partir del programa PROPHASE. Al igual que en el sistema pDCB-pDBB, no aparece el dominio bifásico sólido+sólido, o de inmiscibilidad, determinado experimentalmente a baja temperatura.

Por otro lado, a pesar del buen acuerdo entre las dos curvas liquidus, la diferencia entre el solidus calculado y experimental es considerable (máximo de 6 K, en las composiciones centrales).

Hemos de señalar, que similarmente a los parámetros cristalinos de exceso, descritos anteriormente, los parámetros de la energía libre de exceso son también pequeños.

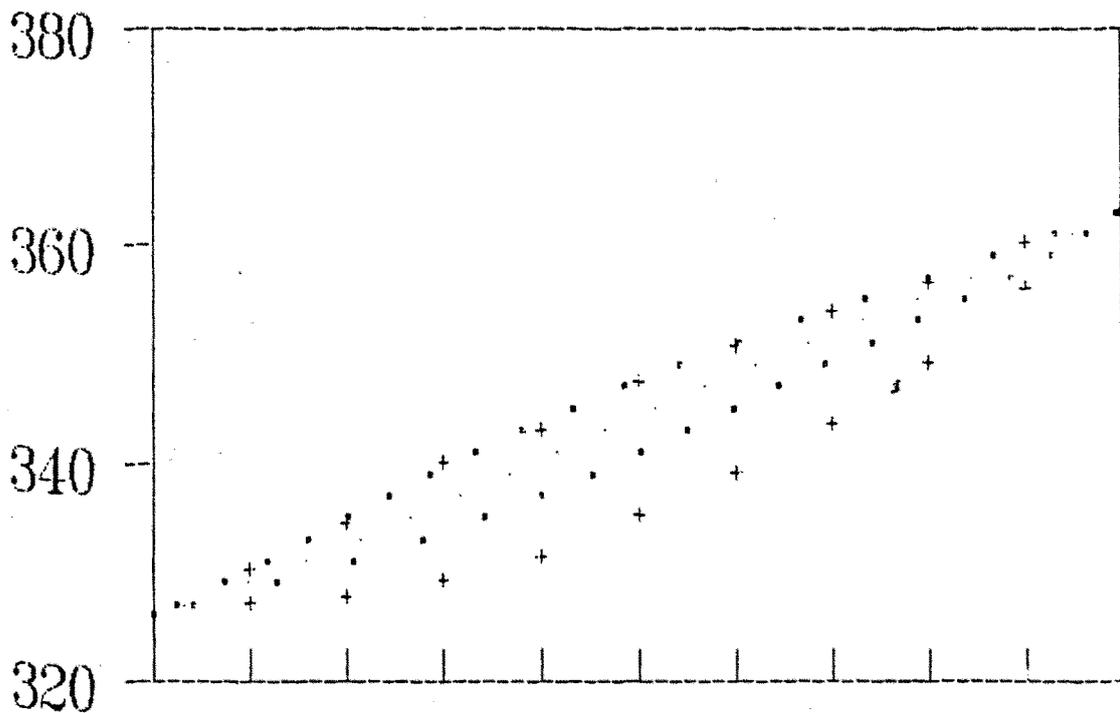


FIGURA IV.46: Diagrama calculado del sistema pCIB-pBIB (+ puntos experimentales).

Esta aparente contradicción entre la idealidad del sistema y la existencia de un dominio de inmiscibilidad, necesita de nuevos estudios a realizar en el futuro, tanto desde el punto de vista experimental, delimitando de una forma más precisa el dominio de la inmiscibilidad, como nuevos análisis termodinámicos, que introduzcan nuevos parámetros a tener en cuenta en el proceso de cálculo.

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$	$c_3$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$c_4$
pCIB	326.15	49.36				
pBIB	363.15	51.88	157.20	257.68	432.73	-211.22

TABLA IV.32: Parámetros termodinámicos del sistema pCIB-pBIB.

## IV.2- SISTEMAS CON MISCIBILIDAD PARCIAL:

En los próximos apartados describimos tres sistemas en los que no existe ningún dominio de miscibilidad total entre los compuestos extremos, son los diagramas 5, 9 y 7.

### IV.2.1- *p*DIBROMOBENCENO - *p*CLOROIODOBENCENO (*p*DBB-*p*CIB)

#### IV.2.1.a- Diagrama de fases

Ninguno de los dos compuestos muestra una transición polimórfica entre temperatura ambiente y su fusión. Ambos se presentan en la misma fase monoclinica  $\alpha$  de simetría  $P2_1/a$ , que ya hemos descrito anteriormente.

El único estudio del que se tiene referencia es el realizado por Korshunov et al.,(1972), que mediante espectroscopía Raman de tres composiciones de este sistema, concluye que el pDBB y el pCIB son miscibles en todas proporciones.

Los análisis de los espectros de difracción de Rayos X de las aleaciones, realizados a temperatura ambiente, nos dicen lo contrario. A pesar de que la variación de los espaciados reticulares con la composición es pequeña, ya que los dos compuestos de partida tienen celdas cristalinas muy similares, un estudio minucioso de la reflexión  $(\bar{6}01)$  nos ha permitido determinar la existencia de un dominio sólido bifásico y las composiciones de las fases límites, situadas a 19% y 61% molar en pCIB. Precisamente debido a esta gran similitud cristalográfica no ha sido posible aplicar en este sistema los métodos de difracción de Rayos X en temperatura.

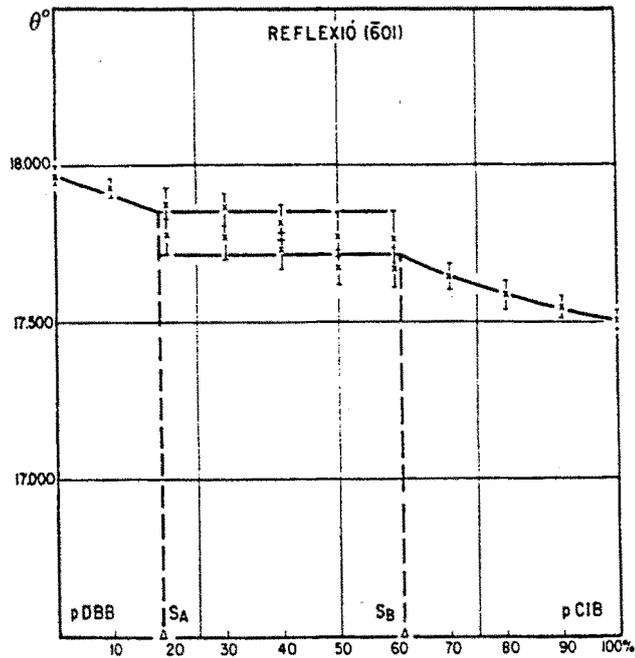


FIGURA IV.47: Variación de la reflexión  $(\bar{6}01)$  del sistema pDBB-pCIB.

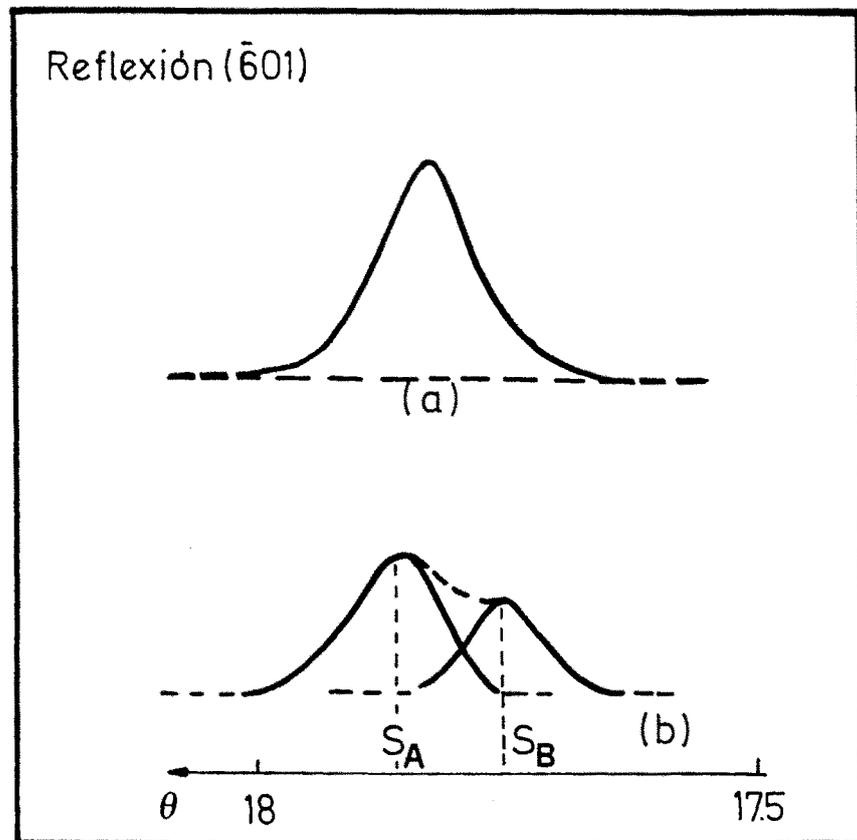


FIGURA IV.48: Reflexión ( $\bar{6}01$ ) para la aleación 70pDBB-30pCIB (por fusión-templado y por evaporación).

La Figura IV.47 es la variación de esta reflexión en las aleaciones obtenidas por disolución-evaporación a 20 °C. En la Figura siguiente mostramos su desdoblamiento correspondiente a la mezcla de dos fases en la composición equimolar, junto con una solución sólida obtenida por fusión-templado. Como se puede observar, en ésta última la reflexión tiene una anchura inferior y una posición media respecto al desdoblamiento.(Figura IV.48).

Las señales de DSC obtenidas para diferentes composiciones se encuentran en la Figura IV.49. Aplicando el método de los "factores de forma" a las mismas, hemos llegado a establecer el diagrama de la Figura IV.50; a pesar de que no hemos observado en ninguna composición la transición del dominio sólido bifásico ( $\alpha + \alpha'$ ) a sólido monofásico ( $\alpha$ ) ó ( $\alpha'$ ), la combinación de los datos de difracción y del análisis térmico, nos ha mostrado que la zona de inmiscibilidad llega a intersectar el dominio (sólido + líquido), por lo que presentamos una propuesta de las curvas que limitan el dominio ( $\alpha + \alpha'$ ).

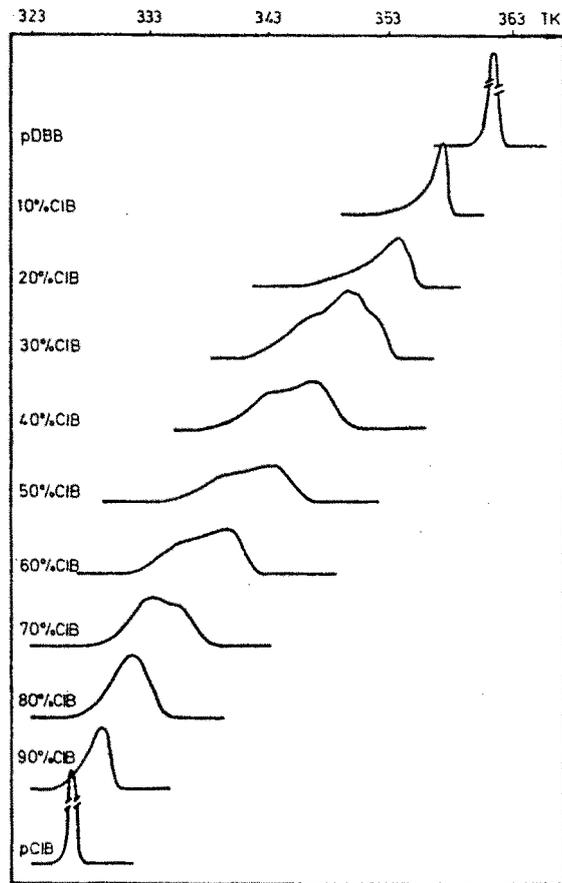


FIGURA IV.49: Señales térmicas de DSC en el sistema pDBB-pCIB

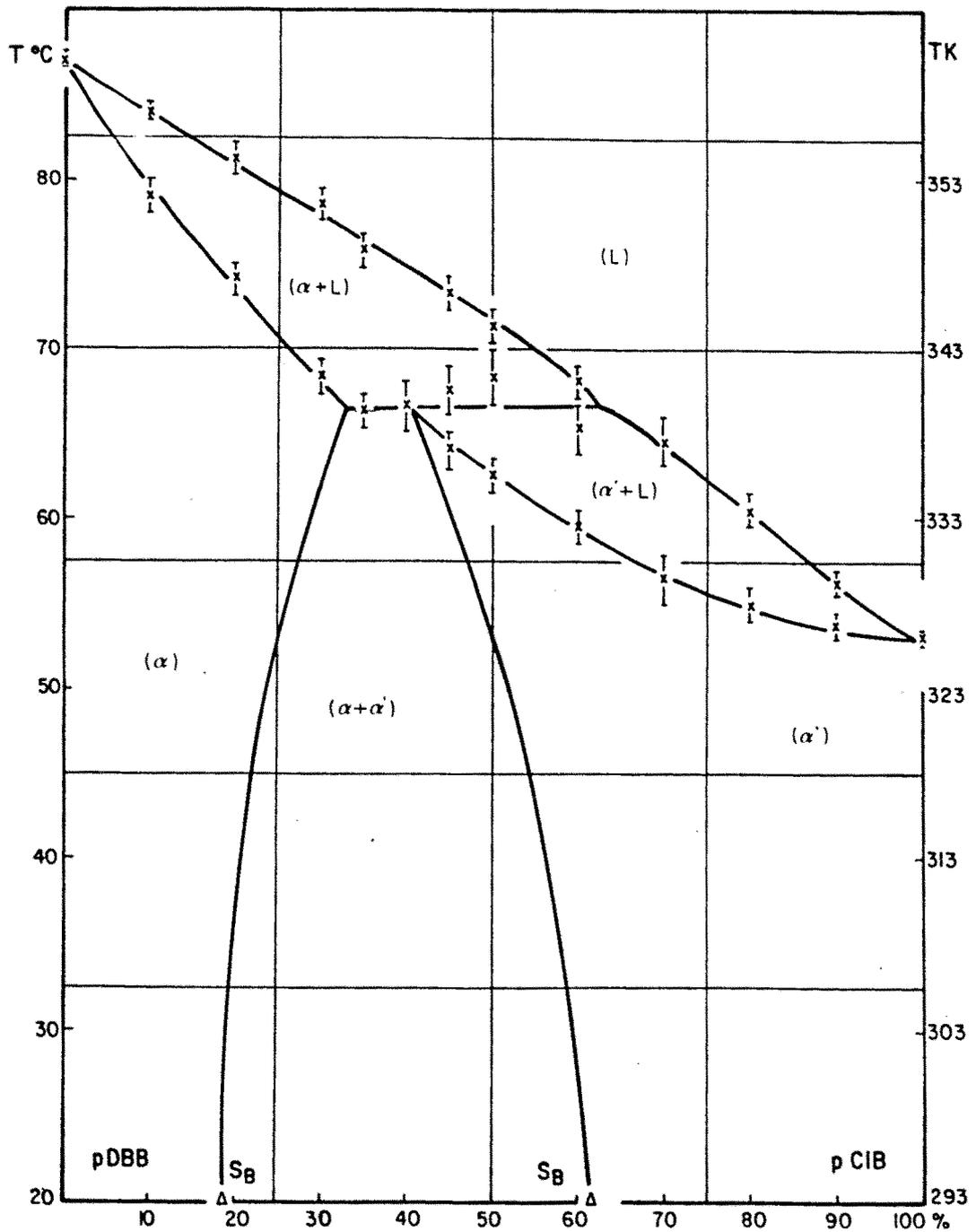


FIGURA IV.50: Diagrama de fases experimental del sistema pDBB-pCIB.

%	$T_{sol}$	$T_{pe}$	$T_{liq}$
pDBB	359.6±0.3		
10	352.3±1.0		357.1±0.6
20	347.2±1.0		354.4±1.0
30	341.4±1.0		351.8±1.1
35		339.4±1.0	349.0±1.0
40		339.7±1.5	348.0±1.0
45	337.0±1.0	340.7±1.5	346.5±1.0
50	335.7±1.0	341.5±1.7	344.5±1.0
60	332.7±1.0	338.5±1.5	341.2±1.0
70	329.7±1.5		337.8±1.5
80	328.1±1.0		333.6±0.9
90	327.0±0.8		329.5±0.7
pCIB	326.2±0.3		

TABLA IV.33: Temperaturas en K características del sistema pDBB-pCIB.

%	$d$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
pDBB	2.288	20220±510	161.1±4.9
10	2.275	19149±331	184.5±3.2
20	2.264	18687±331	178.9±3.2
30	2.255	18153±331	173.0±3.2
40	2.242	17439±308	165.0±2.9
50	2.239	17396±237	164.2±2.2
60	2.224	16732±404	156.7±3.7
70	2.220	16558±238	154.6±2.2
80	2.205	16288±309	150.9±2.9
90	2.198	15931±310	147.0±2.9
pCIB	2.193	16100±100	149.0±2.0

TABLA IV.34: Entalpías de fusión del sistema pDBB-pCIB.

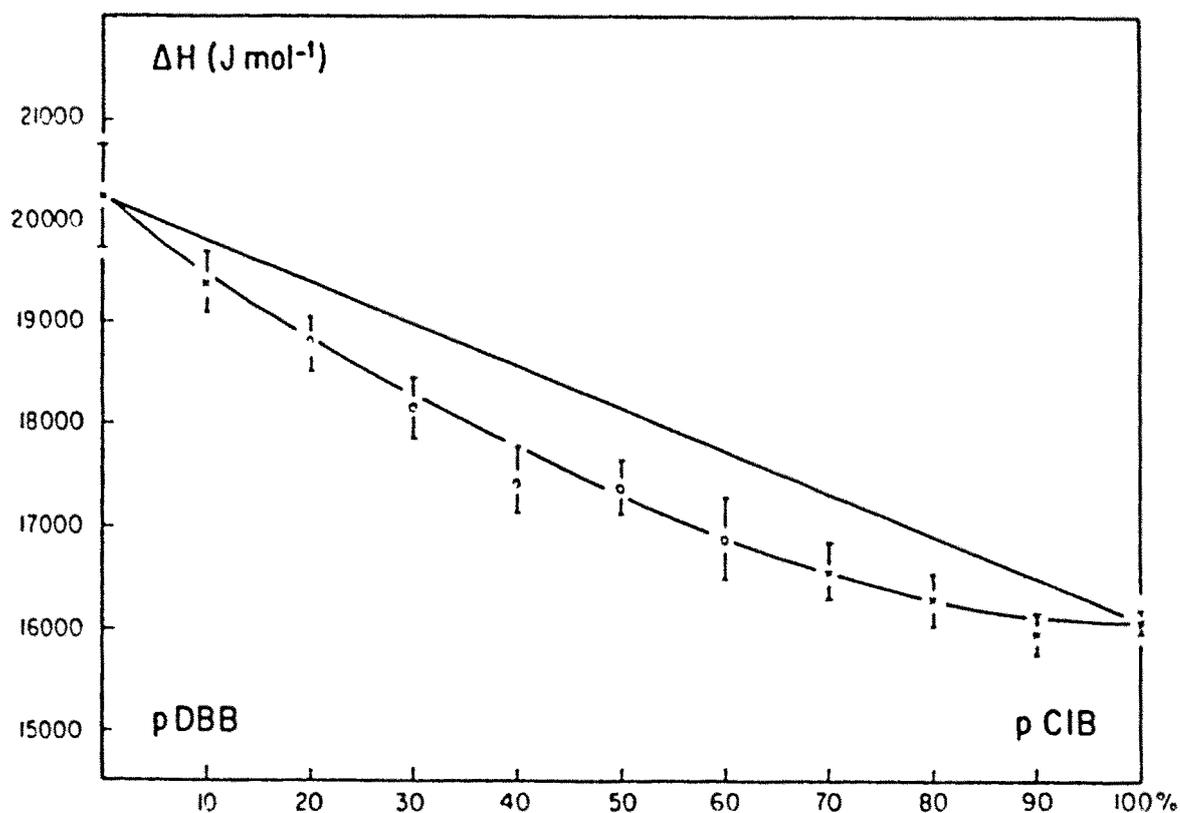


FIGURA IV.51: Variación de la entalpía de fusión del sistema pDBB-pCIB.

Respecto a la entalpía de fusión, en la Tabla IV.34 damos los valores para todas las aleaciones, ya sean estables o metaestables a temperatura ambiente; en todos los casos son del mismo orden que los compuestos de partida. La Figura IV.51, muestra su evolución con la composición; es de señalar que todos los valores se sitúan en una misma curva, no se ha observado ninguna discontinuidad. Su desviación máxima a la recta de linealidad que une los valores del pDBB y del pCIB es de  $800 \text{ J mol}^{-1}$  en la composición 50pDBB-50pCIB.

#### IV.2.1.b- Análisis cristalográfico

A partir de las reflexiones leídas en los espectros de difracción de Rayos X, y utilizando el programa affmail (ver capítulo II), hemos determinado los parámetros cristalinos de nueve composiciones de este sistema; recordemos que cinco de ellas corresponden a aleaciones metaestables. La Tabla IV.35, muestra estos valores para los compuestos iniciales y las diferentes soluciones sólidas. Como podemos observar, la celda cristalina del pCIB es mayor que la del pDBB en todas las direcciones, por lo que a medida que las aleaciones se enriquezcan en pCIB, tendrán un celda de volumen mayor.

Esta variación se representa en la Figura IV.52, que nos ratifican la afirmación anterior. Los valores de todas las constantes cristalinas se sitúan, en todo el margen de composición, en una misma curva de variación, aumentando con el contenido en pCIB. Hay que remarcar que todos los parámetros están situados sobre la recta de Vegard, excepto el ángulo  $\beta$ , que presenta algunas oscilaciones.

La Figura IV.53 es la variación relativa de estos parámetros, y nos confirman las evoluciones descritas anteriormente; sin embargo también nos muestran que podemos deducir ligeras desviaciones positivas en algunos de ellos, que alcanzan su valor máximo en la composición equimolar, de 0.08% para  $b$ , 0.05% en  $c$  y de 0.17% en el volumen cristalino.

%	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å <sup>3</sup> )
pDBB	15.487(2)	5.836(2)	4.108(1)	112.74(1)	342.5(3)
10	15.520(5)	5.848(4)	4.119(3)	112.78(2)	344.7(5)
20	15.550(9)	5.854(6)	4.135(4)	112.87(3)	346.8(7)
30	15.581(8)	5.864(4)	4.142(4)	112.96(3)	348.5(6)
40	15.632(7)	5.873(3)	4.157(3)	113.15(2)	350.9(5)
50	15.646(7)	5.878(4)	4.158(3)	113.10(2)	351.7(5)
60	15.690(7)	5.888(4)	4.177(3)	113.27(2)	354.5(5)
70	15.723(7)	5.889(3)	4.180(4)	113.31(3)	355.5(6)
80	15.752(7)	5.905(4)	4.198(4)	113.45(3)	358.3(6)
90	15.785(6)	5.910(4)	4.208(4)	113.59(2)	359.8(6)
pCIB	15.818(4)	5.912(2)	4.214(2)	113.61(1)	361.1(3)

TABLA IV.35: Parámetros cristalinos de las aleaciones del sistema pDBB-pCIB.

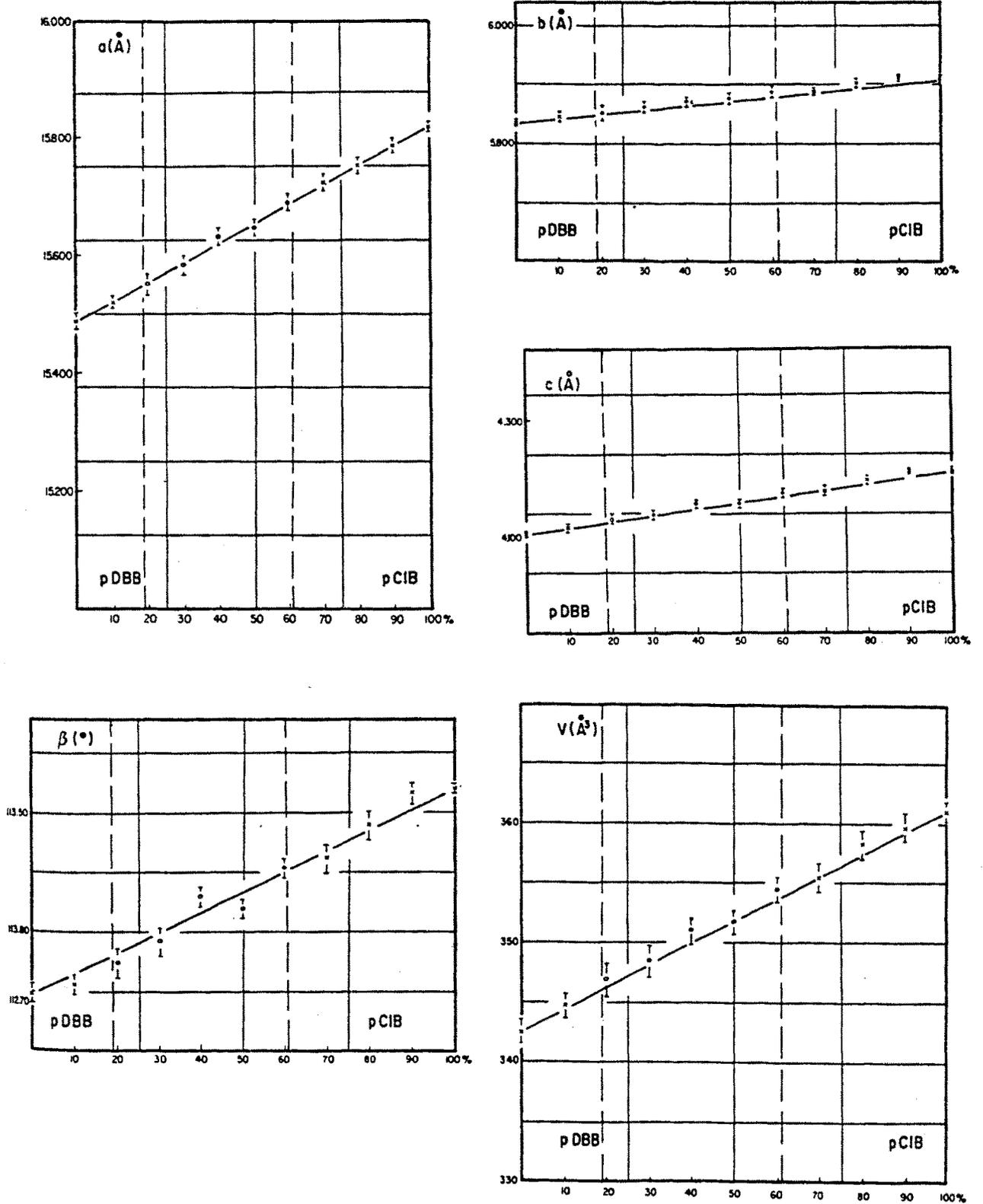


FIGURA IV.52: Variación de los parámetros cristalinos del sistema pDBB-pCIB.

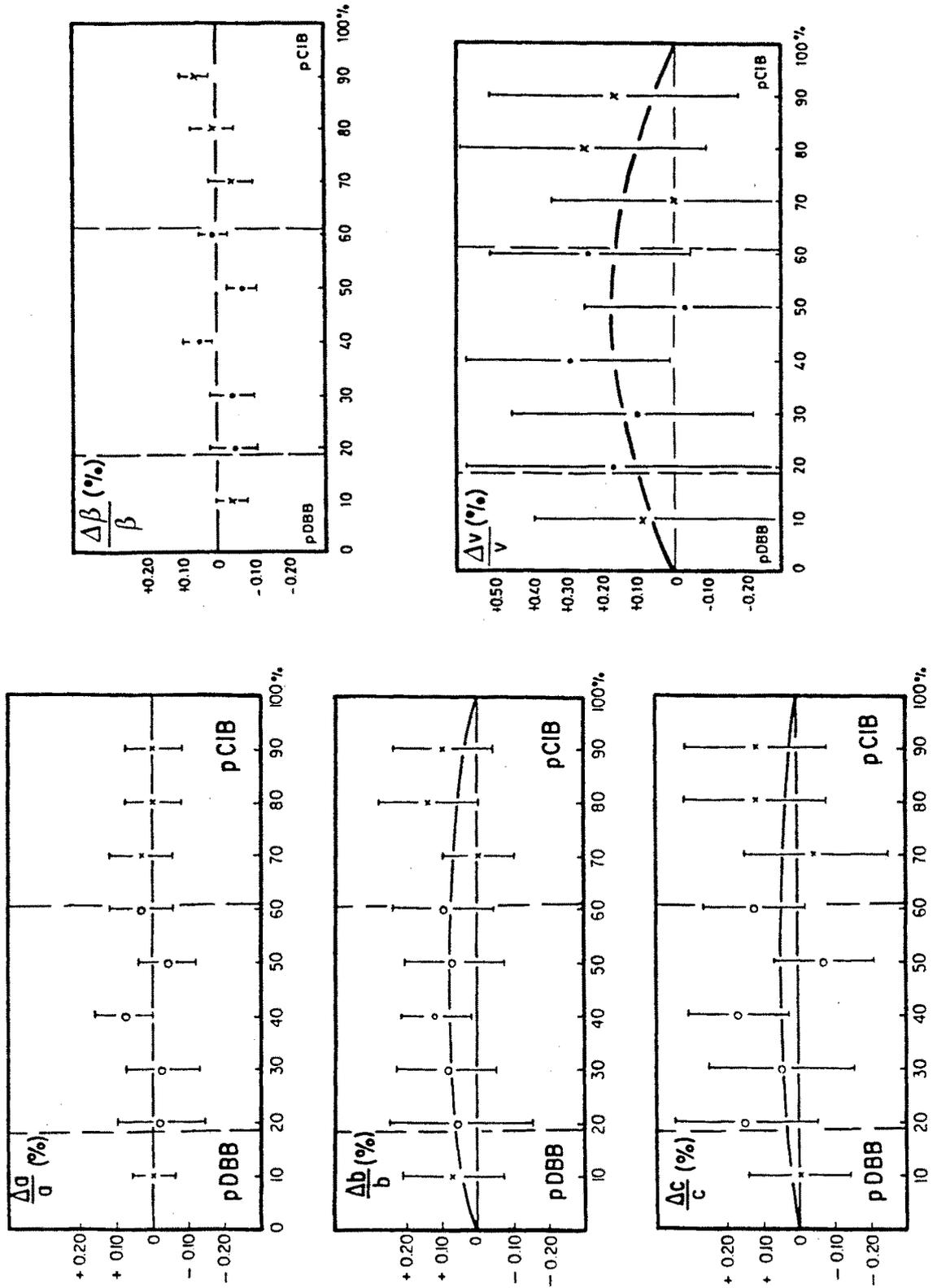


FIGURA IV.53: Variaciones relativas de los parámetros cristalininos de las aleaciones del sistema pDBB-pCIB.

Estas desviaciones, a pesar de que son muy pequeñas, se han tenido en cuenta en el cálculo del tensor de deformación composicional. Las variaciones de los parámetros  $a$ ,  $c$  y  $\beta$  se han asociado a una variación lineal, mientras que el parámetro  $b$  y el volumen de la celda se ha asignado a un polinomio de segundo grado.

Los coeficientes principales del tensor de deformación toma los siguientes valores a lo largo de todo el margen de composición:

$$\begin{aligned} K_1 &\approx 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ 0.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} &> K_2 > 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ K_3 &\approx 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

el ángulo  $\varphi$ , entre la dirección de máxima deformación y el parámetro  $a$  es de  $40^\circ$  en todas las composiciones. La Figura IV.54, muestra gráficamente estos valores en función de la composición, y que estos cuatro parámetros son constantes en todo el margen; sólo el coeficiente  $K_2$ , paralelo al eje binario, disminuye ligeramente, de tal manera que en las aleaciones muy cercanas al pCIB  $K_2$  toma el mismo valor que  $K_3$ .

Los valores de la anisotropía, de las relaciones entre estos coeficientes y por lo tanto de la suma de los tres, son también constantes :

% pCIB	Anisotropía	$K_1/K_3$	$K_2/K_3$
20	1.6	2.6	1.3
50	1.6	2.7	1.2
80	1.7	2.7	1.1

y  $K_v$  es igual a  $0.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$ .

Como hemos visto anteriormente, las variaciones de los parámetros cristalinos no marcan ninguna diferencia entre las zonas donde las aleaciones son estables a 293 K, y las que son metaestables a esta temperatura; así pues, era de esperar que el tensor de deformación composicional tampoco lo hiciera. Los valores de los tres coeficientes principales nos indican que la deformación en la sustitución de una molécula con dos átomos de Bromo por otra mayor que tiene un átomo de Cloro y uno de Iodo, es la misma en todo el sistema a 293 K.

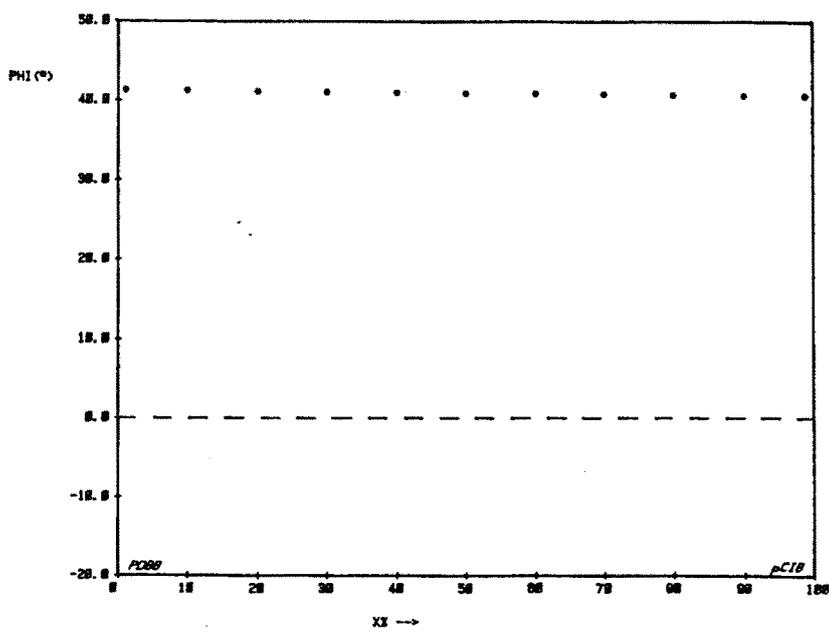
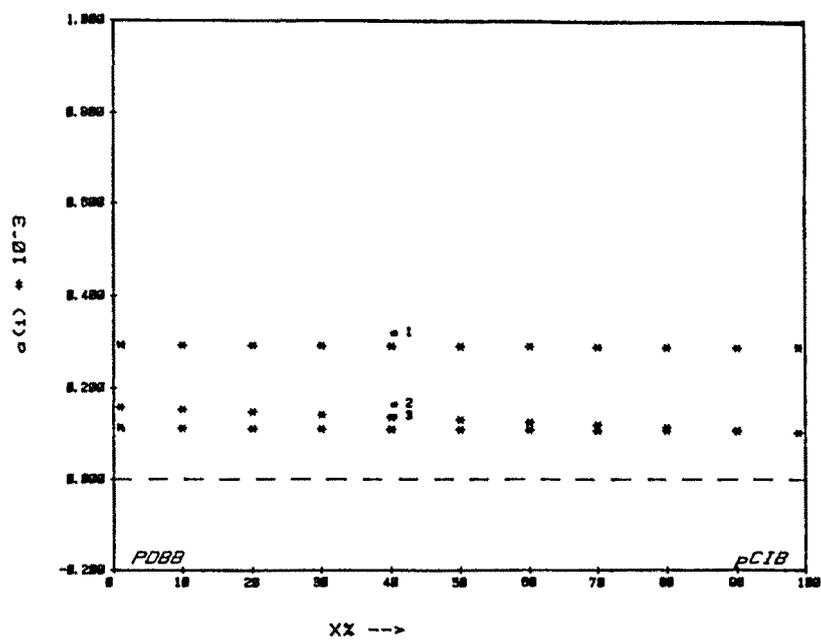


FIGURA IV.54: Tensor de deformación composicional del sistema pDBB-pCIB.

Por otro lado, si pensamos en que la deformación en la sustitución molecular viene dada por modificaciones en las interacciones halógeno-halógeno, ésta no es muy importante en las tres direcciones del tensor; los tres coeficientes principales tienen valores similares entre sí, por lo que la deformación es más isótropa que en otros sistemas. Además hay que señalar que la deformación principal de estas interacciones entre los halógenos, se producen en una dirección que es casi intermedia entre los parámetros  $a$  y  $c^*$ , y que esta dirección se mantiene en todo el margen de composición.

#### IV.2.1.c- Diagrama teórico

En este sistema binario, en donde experimentalmente se ha determinado una invariante peritética por composiciones centrales y a 339 K, han intentado calcular un diagrama teórico, atribuyendo esta invariante a la existencia. El isodimorfismo cruzado entre estos dos compuestos.

Así, hemos procedido en dos etapas de afinamiento a través del programa LIQFIT. En primer lugar hemos calculado un dominio sólido+líquido ( $\alpha + L$ ) con una fase hitética metaestable en el pCIB; la temperatura de esta fase se ha determinado prolongando el dominio ( $\alpha + L$ ) hasta el eje donde  $x = 1$ . En la segunda etapa se ha calculado el dominio sólido + líquido ( $\alpha' + L$ ) suponiendo una fase metaestable en el pDBB. El conjunto de estos datos, junto con los coeficientes de Redlich-Kister obtenidos en los dos afinamientos, han sido introducidos en el programa PROPHASE; el diagrama obtenido se muestra en la Figura IV.55, y los datos termodinámicos en las Tablas IV.36 y 37.

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$ (J·mol <sup>-1</sup> )
pDBB	359.60	56.23	2000.00	-971.00
pCIB	325.20	50.00		

TABLA IV.36: Parámetros termodinámicos del dominio ( $\alpha + L$ ).

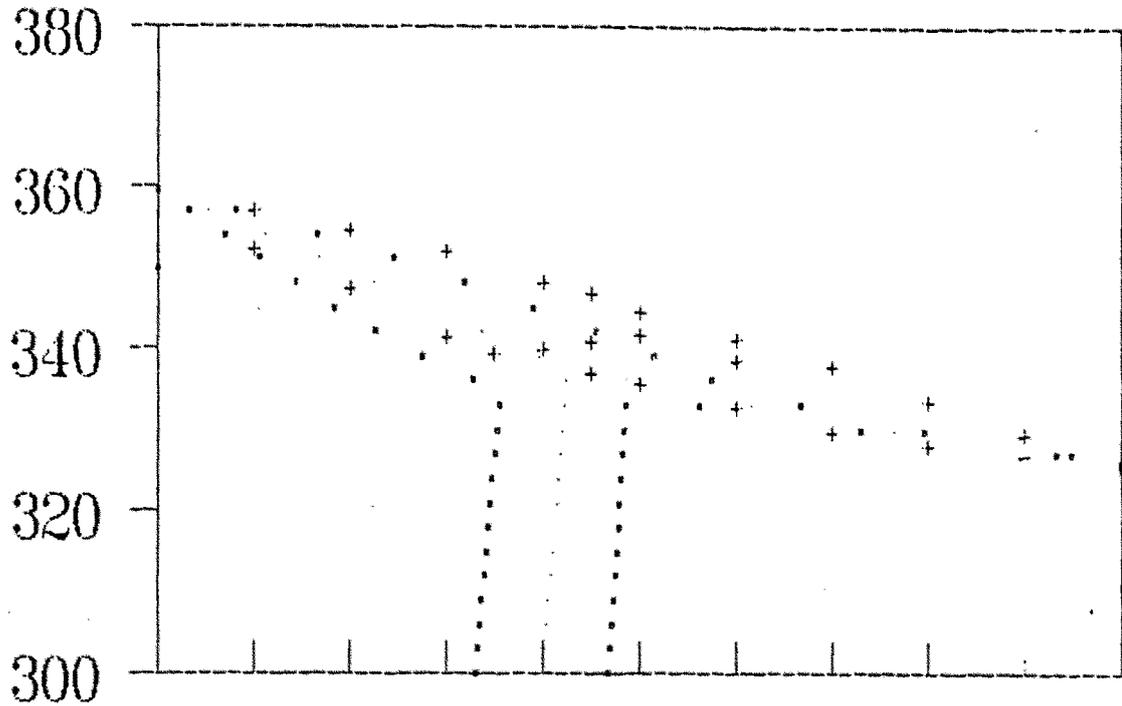


FIGURA IV.55: Diagrama calculado del sistema pDBB-pCIB (+ puntos experimentales).

	$T_1$ (K)	$\Delta S_2$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$c_1$	$c_2$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
pDBB	349.90	58.00		
pCIB	326.15	49.36	709.00	16.40

TABLA IV.37: Parámetros termodinámicos del dominio ( $\alpha' + L$ ).

Como se puede observar el acuerdo entre diagrama calculado y el experimental es bajo. En primer lugar existe un desacuerdo en el liquidus que llega a ser de 5 K, el

mismo aproximadamente que para la invariante peritética; además el dominio de desmezcla teórico es mucho más estrecho que el determinado experimentalmente.

#### IV.2.2- *p*BROMOCLOROBENCENO - *p*BROMOIODOBENCENO (*p*BCB - *p*BIB)

##### IV.2.2.a- Diagrama de fases

De estos dos compuestos se conoce sólo la existencia de una fase sólida monoclinica  $\alpha$ , de simetría  $P2_1/a$  con  $Z=2$ . No se tienen referencias de ninguna transición polimórfica, y nuestros análisis realizados desde temperatura hasta su fusión y presión normal, tampoco han dado muestras positivas de la existencia de nuevas fases.

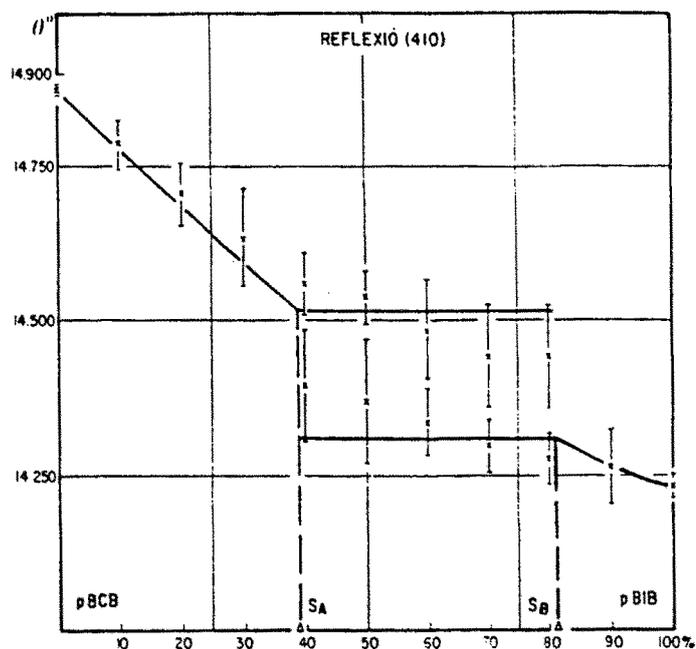


FIGURA IV.56: Variación de la reflexión (410) del sistema *p*BCB-*p*BIB.

La miscibilidad entre el *p*BCB y el *p*BIB no ha sido estudiada anteriormente por ningún autor; en algún artículo se menciona, pero dándose por supuesto que es total. Sin embargo, la observación de la Figura IV.56, muestra claramente la existencia de dos fases sólidas a la temperatura de 293 K, de composiciones respectivas 39% y 81% molar en *p*BIB. Hemos de señalar, que la evidencia de esta inmiscibilidad a partir de la variación del

ángulo de Bragg ( $\theta$ ) con la composición, en este caso para la reflexión (410), es más nítida que en los sistemas anteriores; la diferencia entre las dos fases límites es de  $0.200^\circ$  en  $\theta$ , frente a  $0.135^\circ$  en el pDBB-pCIB y  $0.145^\circ$  en el pCIB-pBIB, posibilitando así realizar estudios de difracción Rayos X con variación de temperatura, con la cámara de Guinier-Simon. Este análisis, realizado en tres composiciones situadas en el interior de dominio de inmiscibilidad, se ha mostrado muy revelador: confirma la existencia de dos aleaciones y nos permite conocer una temperatura aproximada de la transición de este dominio bifásico ( $\alpha + \alpha'$ ) a uno monofásico  $\alpha'$  en la composición 75% pBIB.

Estos resultados junto con el estudio de las señales térmicas de DSC, determinan el diagrama de fases de la Figura IV.57; en él podemos destacar la presencia de un mínimo de Gibbs a 332.5 K en la aleación 22% pBIB, y de una invariante peritectica a 336.8 K, situada entre las composiciones 31% y 65% pBIB aproximadamente. Esta invariante ha sido observada también a través de los análisis de Guinier-Simon. Las temperaturas de las curvas solidus, liquidus y del peritético se detallan en la Tabla IV.38.

%	$T_{sol}$	$T_{pe}$	$T_{liq}$
pBCB	337.1 $\pm$ 0.3		
10	332.4 $\pm$ 0.8		334.4 $\pm$ 0.5
20	332.2 $\pm$ 0.5		334.2 $\pm$ 0.3
25	332.5 $\pm$ 1.0		333.6 $\pm$ 1.0
30	332.3 $\pm$ 1.0		334.6 $\pm$ 4.0
40	333.6 $\pm$ 1.0	336.8 $\pm$ 1.0	339.5 $\pm$ 0.8
45	334.0 $\pm$ 1.6	337.4 $\pm$ 0.6	340.7 $\pm$ 1.2
50	334.9 $\pm$ 0.9	336.6 $\pm$ 0.5	345.0 $\pm$ 0.8
60		335.9 $\pm$ 0.7	347.7 $\pm$ 1.0
70	338.6 $\pm$ 1.0		352.5 $\pm$ 0.5
80	343.3 $\pm$ 0.6		356.3 $\pm$ 0.5
90	351.0 $\pm$ 0.9		359.3 $\pm$ 0.6
pBIB	363.2 $\pm$ 0.3		

TABLA IV.38: Temperaturas en K características del sistema pBCB-pBIB.

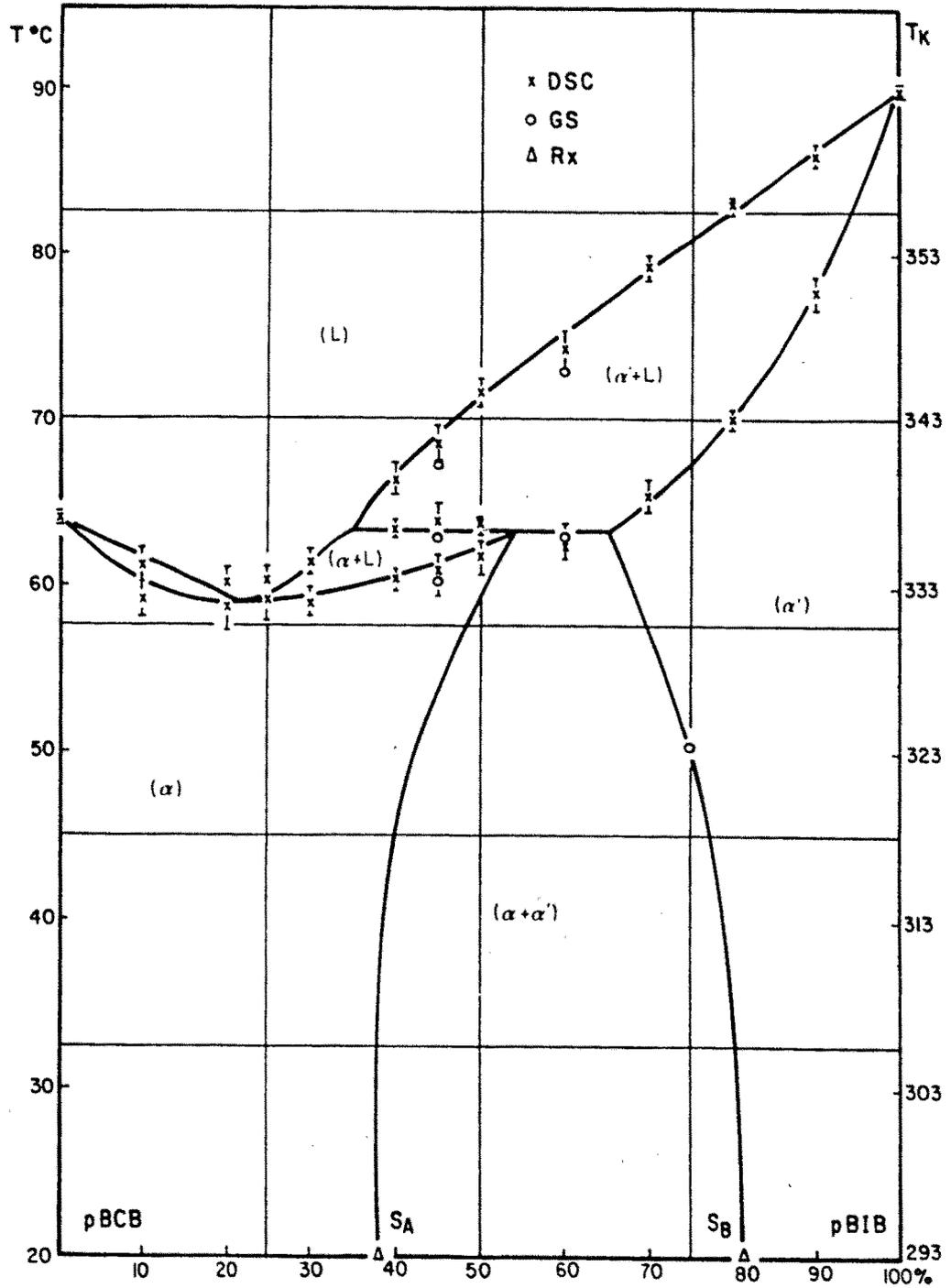


FIGURA IV.57: Diagrama de fases experimental del sistema pBCB-pBIB.

Los valores de las entalpías de fusión de las aleaciones de este sistema, estables o metaestables, se hallan en la Tabla IV.39, y su evolución con la composición se muestra en la Figura IV.58. Estos dos compuestos son los que poseen energías de fusión más similares entre sí de toda la serie de paradisubstituidos, por lo que la recta de linealidad es casi horizontal; sin embargo, todas las aleaciones analizadas presentan valores que se sitúan en una misma curva que muestra una variación continua y una desviación negativa a esta recta, cuya desviación máxima alcanza  $1960 \text{ J.mol}^{-1}$  en las composiciones centrales del diagrama.

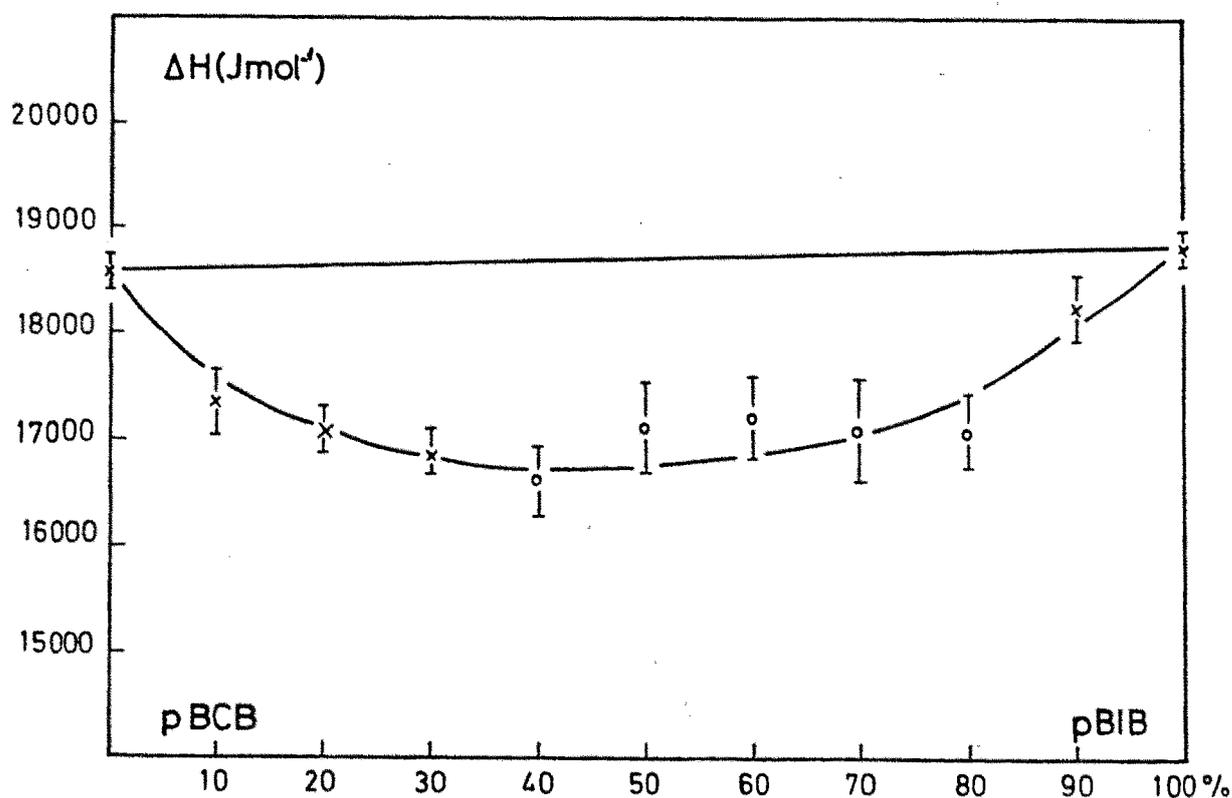


FIGURA IV.58: Variación de la entalpía de fusión de las aleaciones del sistema pBCB-pBIB.

%	d (g·cm <sup>-3</sup> )	ΔH (J·mol <sup>-1</sup> )	ΔH (J·cm <sup>-3</sup> )
pBCB	1.912	18570±140	185.0±2.0
10	1.971	17331±300	170.8±3.0
20	2.037	17095±205	166.4±2.0
30	2.101	16899±209	162.7±2.0
40	2.159	16909±410	161.1±3.9
50	2.237	17124±385	161.5±3.6
60	2.388	17013±345	158.9±3.2
70	2.366	17114±473	158.5±4.5
80	2.415	16724±484	153.7±3.2
90	2.475	18280±299	166.7±2.7
pBIB	2.561	18840±130	172.0±3.0

TABLA IV.39: Entalpías de fusión del sistema pBCB-pDBB.

#### IV.2.2.b- Análisis cristalográfico

El cálculo de los parámetros cristalinos a 293 K (Tabla IV.40) se ha realizado en siete composiciones del diagrama de fases, tres de ellas situadas en el interior de la zona de inmiscibilidad, siendo por tanto aleaciones metaestables. A medida que las soluciones sólidas se enriquecen en el derivado que contiene iodo, el volumen cristalino aumenta debido a que todos los parámetros también aumentan. Sin embargo, este aumento no es lineal. La Figura IV.59, nos muestra que todas las constantes cristalinas de los cristales mixtos siguen evoluciones situadas por encima de la recta de Vegard, excepto el ángulo  $\beta$ , para el que puede marcarse una ligera desviación negativa. En la evolución del parámetro  $a$  y del volumen cristalino, puede observarse que la desviación a la recta de idealidad cristalográfica es mayor en la zona de metaestabilidad.

%	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )
pBCB	15.134 (4)	5.843(2)	4.073(1)	112.53(1)	332.7(3)
10	15.268 (7)	5.855(4)	4.098(3)	112.70(3)	338.0(5)
20	15.378 (7)	5.862(4)	4.112(3)	112.74(2)	341.9(5)
30	15.485 (8)	5.871(4)	4.129(3)	112.85(3)	346.0(6)
40	15.632(14)	5.876(8)	4.148(6)	112.97(7)	350.8(8)
60	15.853(14)	5.872(6)	4.181(7)	113.28(8)	357.5(9)
80	16.053 (9)	5.876(3)	4.210(3)	113.59(3)	363.9(5)
90	16.153 (4)	5.873(4)	4.232(3)	113.81(3)	367.3(5)
pBIB	16.196 (6)	5.872(3)	4.233(2)	113.86(2)	368.2(3)

**TAULA IV.40:** Parámetros cristalinos del sistema pBCB-pBIB.

Las variaciones relativas de estos parámetros (Figura IV.60) son muy significativas. El parámetro *b* tiene una desviación positiva y máxima de 0.32% en las aleaciones centrales; lo mismo para el parámetro *c*, pero en esta dirección la desviación máxima de 0.28% es constante en todas las aleaciones metaestables. El ángulo  $\beta$  muestra pequeñas desviaciones positivas en los dos lados del diagrama de fases, que pasan a ser negativas en las demás composiciones, siendo como máximo un 0.07%. El parámetro *a* es el que presenta una desviación más variable; en el extremo de pBCB, a medida que las aleaciones se enriquecen en pBIB, aumenta progresivamente la desviación hasta la zona de desmezcla, donde aumenta bruscamente llegando a ser de 0.56% en la composición de 60%pBIB. En las aleaciones estables a 293K cercanas al pBIB, esta desviación aumenta más rápidamente con el cambio de composición. Finalmente, el volumen cristalino refleja ligeramente la evolución del parámetro *a*, llegando a tener una desviación de un 1.06%.

La introducción de moléculas más grandes de pBIB en la estructura del pBCB, provoca un aumento de la celda cristalina que no es lineal, ni el mismo para todos los parámetros: *a* es el que presenta una desviación mayor a la recta de Vegard y un comportamiento diferente en la zona de las soluciones sólidas metaestables.

Para analizar la deformación hemos calculado el tensor de deformación composicional, ajustando las variaciones de todos los parámetros con la composición, a polinomios de segundo grado.

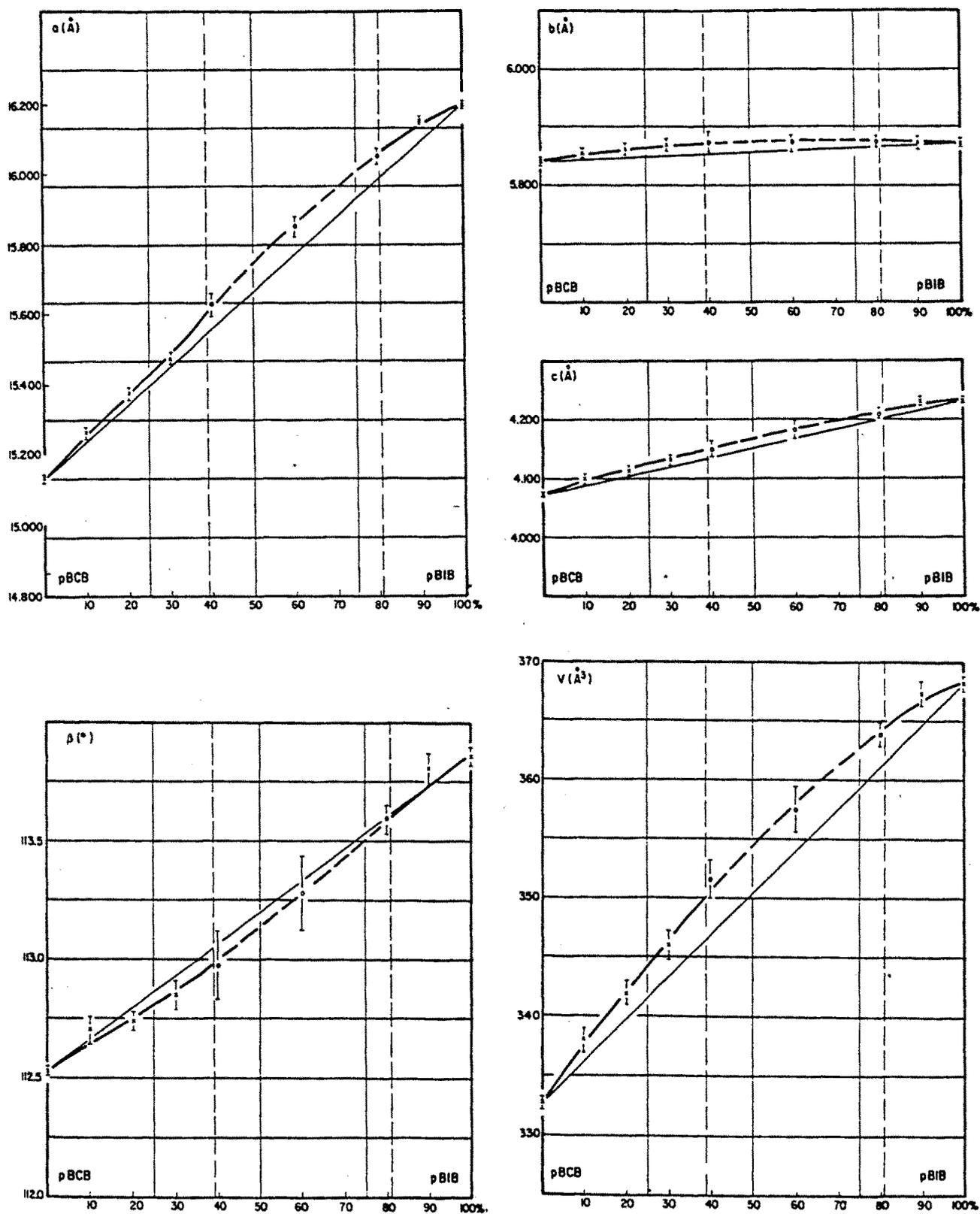


FIGURA IV.59: Variación de los parámetros cristalinos con la composición del sistema pBCB-pBIB.

Los resultados son que los tres coeficientes principales del tensor, disminuyen mucho al aumentar el contenido de pBIB (Figura IV.61). Los valores de estos coeficientes son los siguientes:

$$\begin{aligned} 0.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} &> K_1 > 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} &> K_2 > -0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \\ 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} &> K_3 > 0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

el ángulo  $\phi$  entre  $K_1$  y el parámetro  $a$  es casi igual a  $0^\circ$  en el lado rico en pBCB; a medida que la composición se enriquece en pBIB este ángulo aumenta hasta llegar a ser de  $16^\circ$  (Figura IV.61).

Los valores de las relaciones entre coeficientes y la anisotropía para tres composiciones son:

% pBIB	Anisotropía	$K_1/K_3$	$K_2/K_3$
20	1.9	2.2	0.3
50	2.1	2.5	0.2
80	2.4	3.1	-0.2

La anisotropía aumenta fundamentalmente por el aumento de  $K_1/K_3$ , ya que  $K_2/K_3$  es casi constante. La suma de los tres coeficientes,  $K_v$ , varía de  $1.5 \cdot 10^{-3}$  a  $0.6 \cdot 10^{-3}$ . Esta fuerte variación viene dada por el cambio de signo de  $K_2$  a partir de la composición 65% pBIB.

La introducción de una molécula de pBIB en la estructura de un cristal mixto de este sistema, provoca un resultado muy diferente según sea la composición del mismo. A partir de la variación de los coeficientes principales del tensor, podemos decir que esta sustitución da lugar a una fuerte deformación, que es casi doble en las tres direcciones si la composición de la aleación está cercana al pBCB, respecto del extremo opuesto del diagrama; la modificación máxima en las interacciones entre halógenos se produce en la dirección [h00], es decir en la del parámetro  $a$ , aunque la deformación según  $c^*$  también es importante. Esta deformación disminuye cuando el número de moléculas de pBIB aumenta en la estructura, pero ésta sigue siendo significativa en la dirección de  $K_1$ , alejándose cada vez más de [h00], en una magnitud de ángulo similar a los sistemas anteriores. Asimismo hemos visto que a partir de un determinado valor de la composición, la introducción de una molécula mayor provoca una contracción de la estructura en la dirección [0K0], es decir en la del parámetro  $b$ .

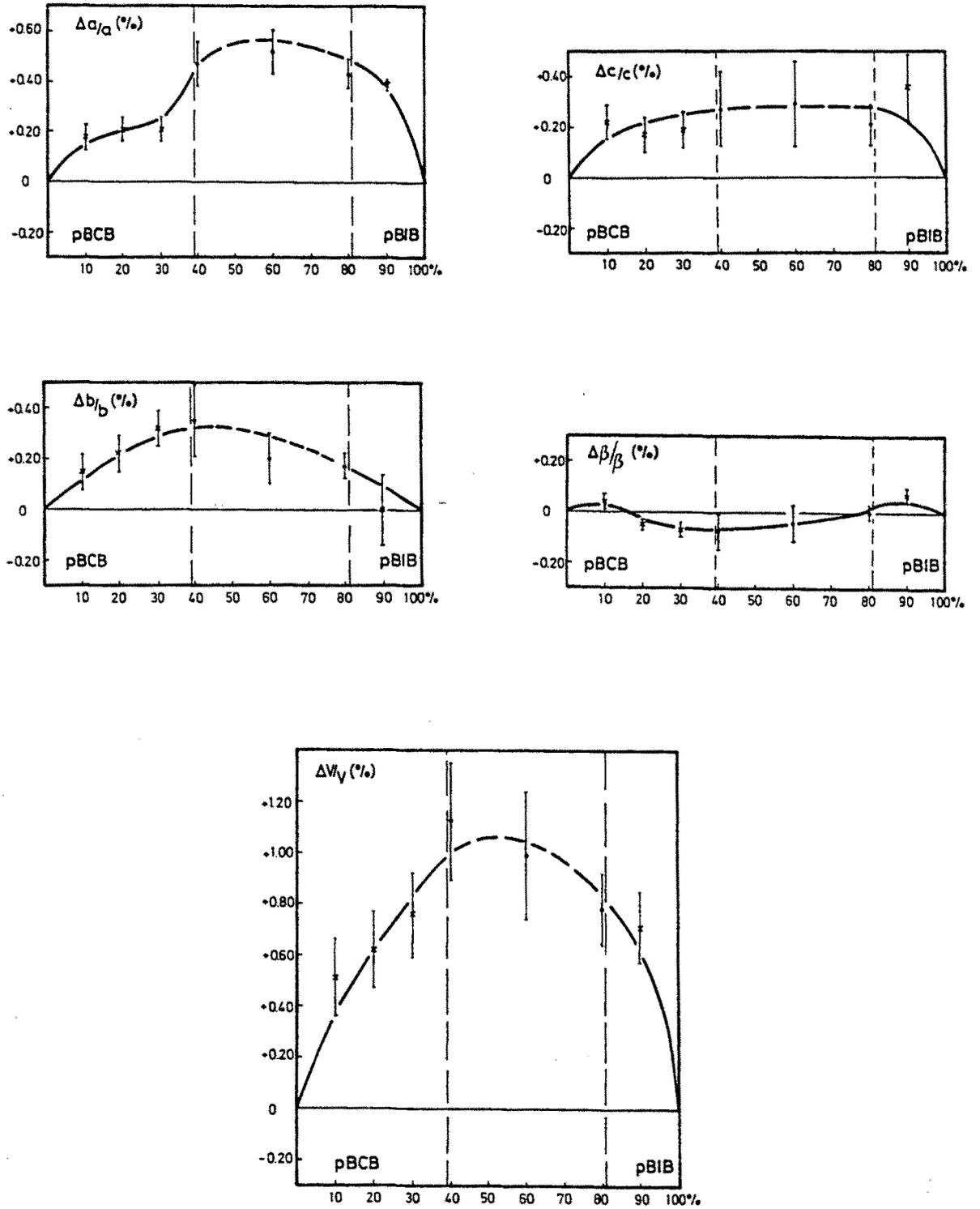


FIGURA IV.60: Variaciones relativas de los parámetros cristalinos de las aleaciones del sistema pBCB-pBIB

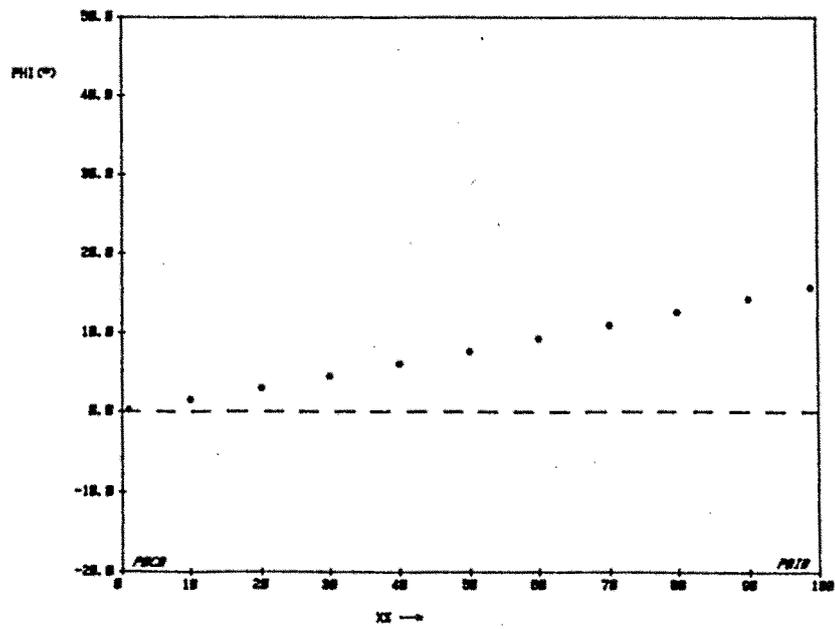
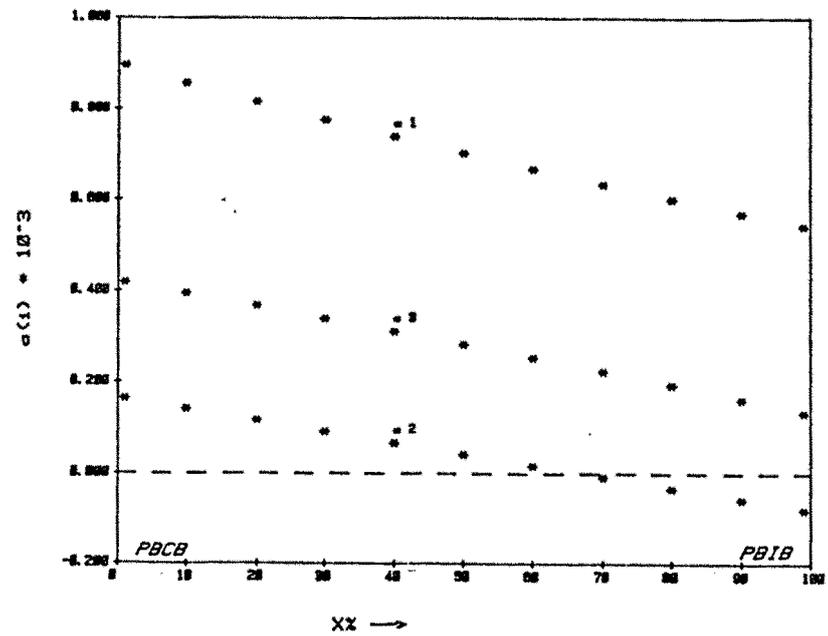


FIGURA IV.61: Tensor de deformación composicional del sistema pBCB-pBIB.

IV.2.2.c- Diagrama teórico

Al igual que en sistema anterior, el cálculo de este diagrama binario se ha realizado a través de una aproximación con el isodimorfismo. En las Tablas IV.41 y 42, pueden hallarse temperaturas y entropías de fusión de las fases estables y las hipotéticas metaestable del pBCB y pBIB; también hemos incluido en estas tablas, los coeficientes de Redlich-Kister de las energías libres de exceso de las soluciones sólidas obtenidas en las dos etapas de afinamiento con el programa LIQFIT.

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$ (J·mol <sup>-1</sup> )
pBIB	357.00	53.00	1906.71	1532.81
pBCB	337.10	55.09		

TABLA IV.41: Parámetros termodinámicos de la fase  $\alpha$ .

	$T_1$ (K)	$\Delta S_2$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$ (J·mol <sup>-1</sup> )
pBIB	363.15	51.88	121.19	87.73
pBCB	317.00	54.00		

TABLA IV.42: Parámetros termodinámicos de la fase  $\alpha'$ .

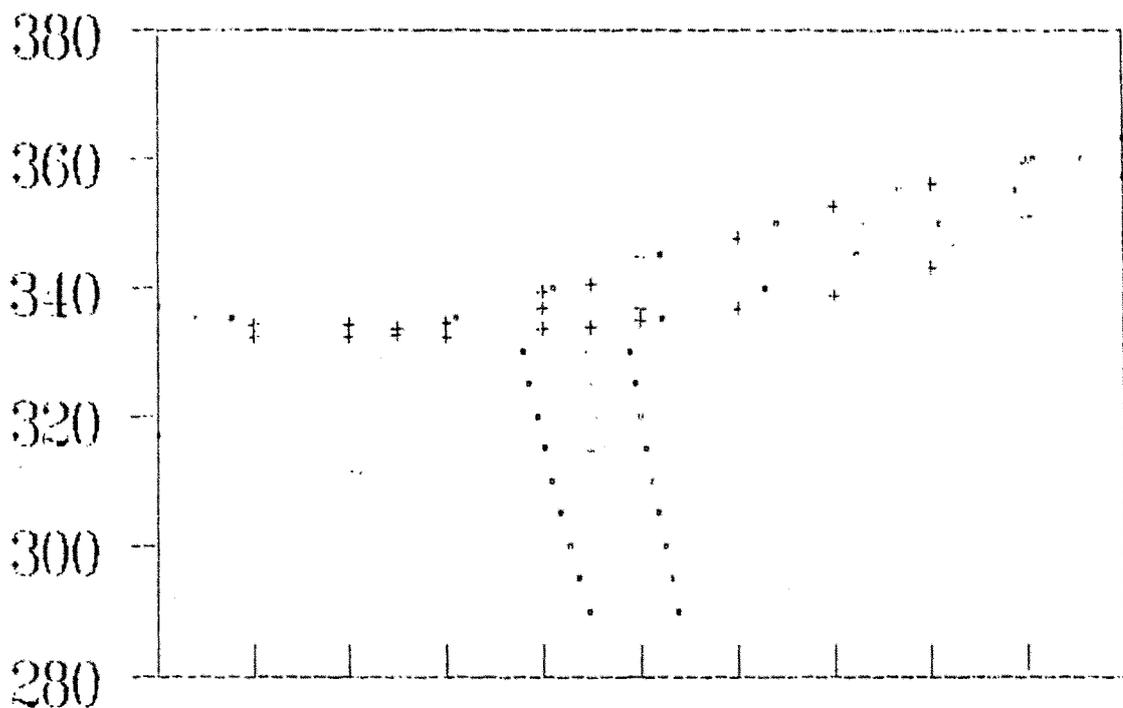


FIGURA IV.62: Diagrama calculado del sistema pBCB-pBIB (+ puntos experimentales).

A partir de estos datos termodinámicos, el programa PROPHASE, nos ha proporcionado el diagrama de fases de la Figura IV.62. Cabe señalar que a pesar del buen acuerdo entre las curvas liquidus teórico y calculado (recordemos que el programa LIQFIT realiza los afinamientos con las temperaturas del liquidus) y la presencia de una invariante peritética, ésta tiene una anchura menor que la experimental; lo mismo ocurre con todo el dominio bifásico sólido  $\alpha + \text{sólido } \alpha'$ , que a temperatura ambiente, llega a ser tan sólo de un 10% en composición, mientras que el experimental es aproximadamente de un 40%. Nos encontramos en el mismo caso que en el sistema anterior (pDBB-pCIB).

**IV.2.3- pDICLOROBENCENO - pBROMOIODOBENCENO (pDCB - pBIB)****IV.2.3.a- Diagrama de fases**

Este diagrama de fases no ha sido determinado con anterioridad; tan sólo se conoce un estudio por espectroscopía Raman realizado por Bellows et al. (1977), en el que muestran que la variación de la frecuencia de vibración molecular con la composición no es lineal, y por lo tanto que estos dos compuestos no son miscibles en todas proporciones.

En la Figura IV.63 mostramos el diagrama de fases que hemos obtenido. En primer lugar, se ha de tener en cuenta el polimorfismo, ya conocido, del pDCB. Como en el sistema pDCB-pCIB, su incidencia en la miscibilidad es muy pequeña: la intersección de los dominios bifásicos ( $\beta+L$ ) y ( $\alpha+L$ ) da lugar a una invariante peritectica a 323.5 K, que no supera la composición de 2%pBIB.

El estudio de la sincristalización de la fase monoclinica  $\alpha$  de los dos compuestos a temperatura ambiente, se muestra con la variación de la reflexión (210) de la Figura IV.64; a partir de ésta se ha establecido que la miscibilidad se reduce a los extremos del diagrama, sobre todo en el lado rico en pDCB. Las composiciones de las dos fases sólidas son de 8% y 83% en pBIB respectivamente. En la Figura IV.65 mostramos la reflexión (210) para cuatro composiciones de este sistema, así como para los compuestos de partida. Las tres composiciones situadas en el interior del dominio de desmezcla, muestran el desdoblamiento de esta reflexión, su posición constante y las relaciones de intensidad de las dos reflexiones según la composición.

El análisis en temperatura mediante la técnica de DSC, y la aplicación del método de los "factores de forma", nos ha permitido determinar la presencia de una invariante eutectica a 314.2 K. En la Figura IV.66 se da un esquema del tipo de señal térmica de este fenómeno y cómo evoluciona con la composición. Las temperaturas para todas las composiciones se hallan en la Tabla IV.43. La presencia de este eutéctico ha estado confirmada por análisis de difracción en temperatura con la cámara Guinier-Simon.

La determinación de las composiciones de las dos fases sólidas y una líquida en la invariante eutéctica ha sido realizada a través del diagrama Tammann; éste se basa en la variación lineal con la composición en proporción másica, del área de una parte de la señal térmica que corresponde al paso a través de la invariante (Figura IV.67). El punto de intersección entre las dos rectas da la composición eutectica, y la intersección de estas rectas con el eje de composición dan las dos fases sólidas.

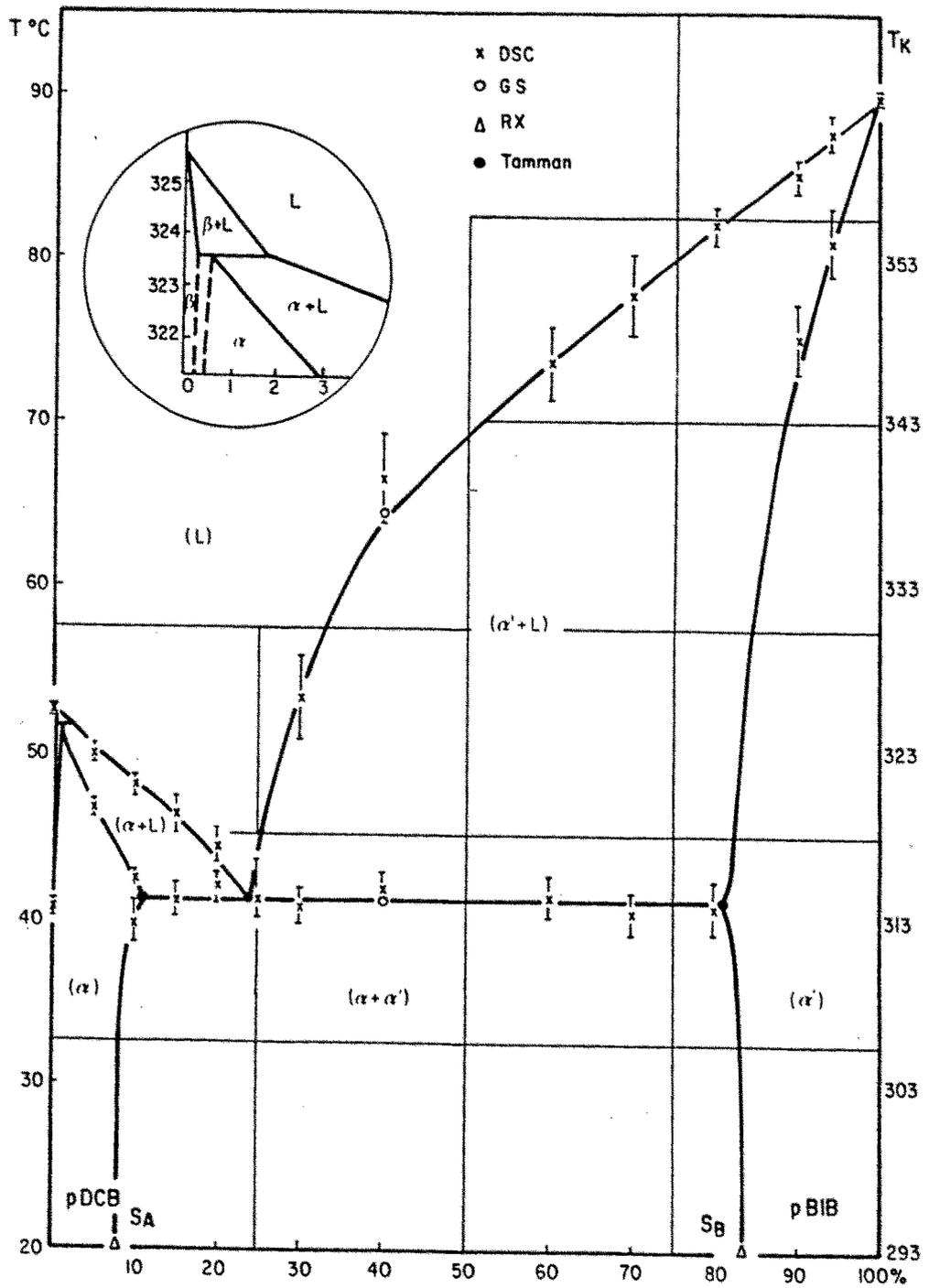


FIGURA IV.63: Diagrama de fase experimental del sistema pDCB-pBIB.

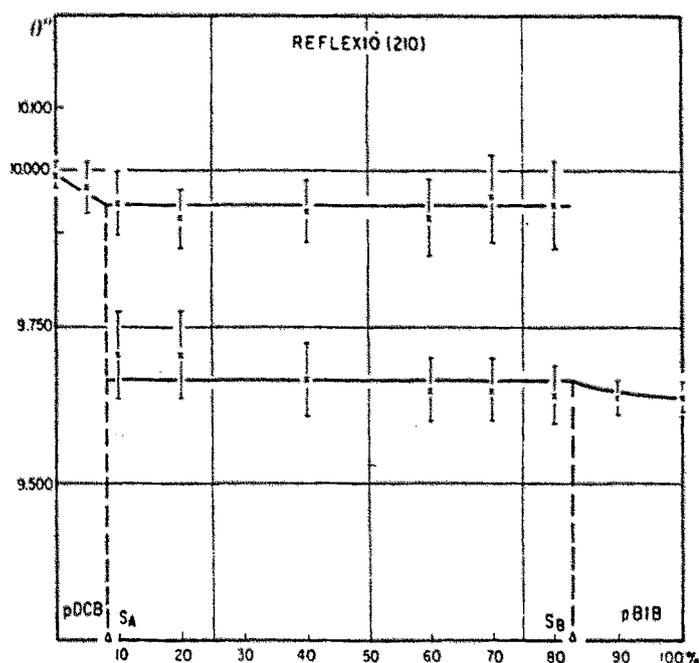


FIGURA IV.64: Variación de la reflexión (210) del sistema pDCB-pBIB.

En la Tabla IV.44 se dan los valores de las entalpías de fusión de estas aleaciones. La evolución que se muestra en la Figura IV.68 nos da una desviación negativa para todas las composiciones, más marcada en el lado del pDCB, siendo como máximo de  $2000 \text{ J.mol}^{-1}$ .

Hemos de señalar que en este sistema no ha estado posible obtener una aleación metaestable dentro del dominio de desmezcla, por lo que todos los valores de  $\Delta H$  son en realidad la fusión de una mezcla de dos fases sólidas, cuya proporción vendrá dada por la composición.

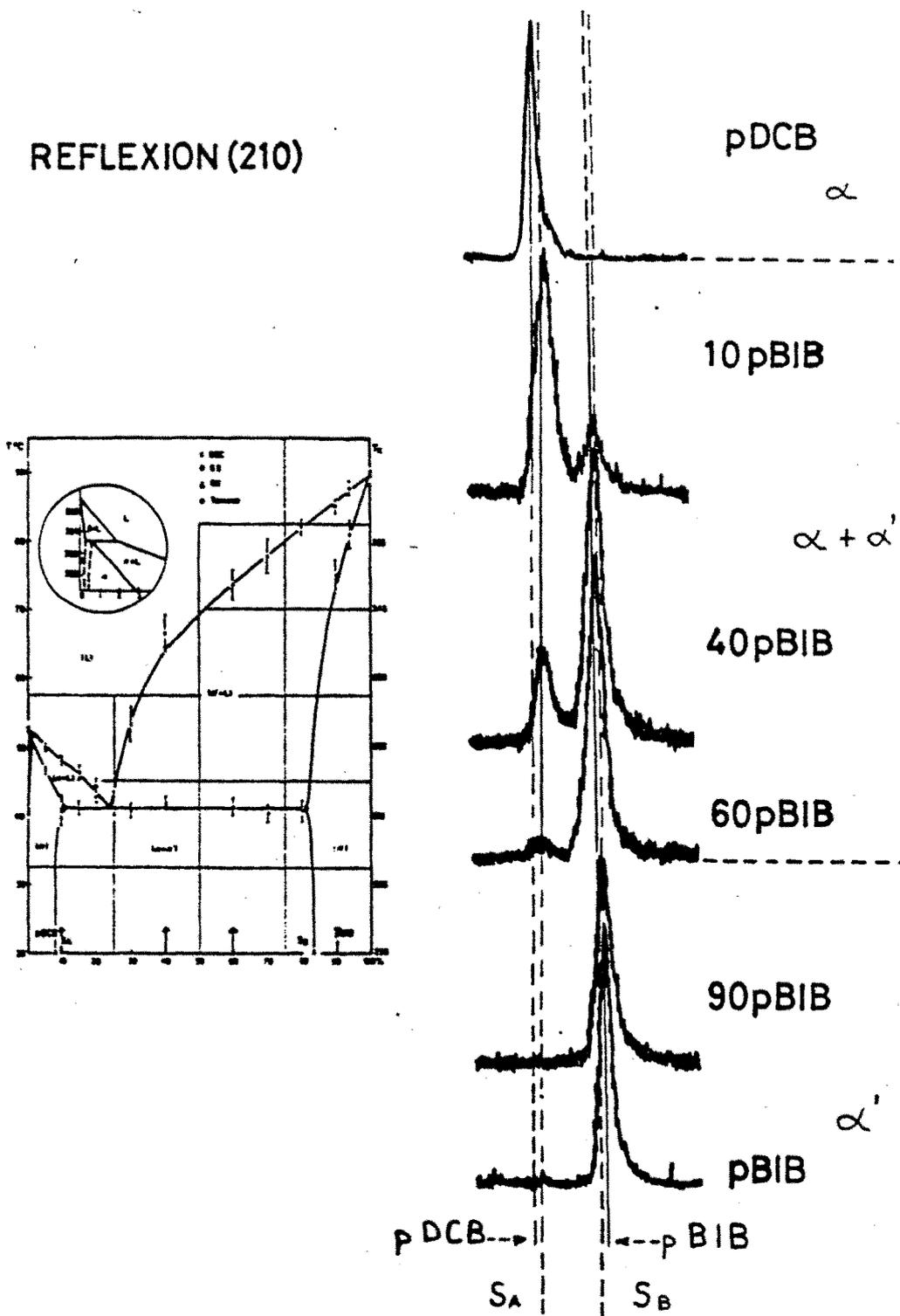


FIGURA IV.65: Variación de la intensidad de las reflexiones (210) del sistema pDCB-pBIB.

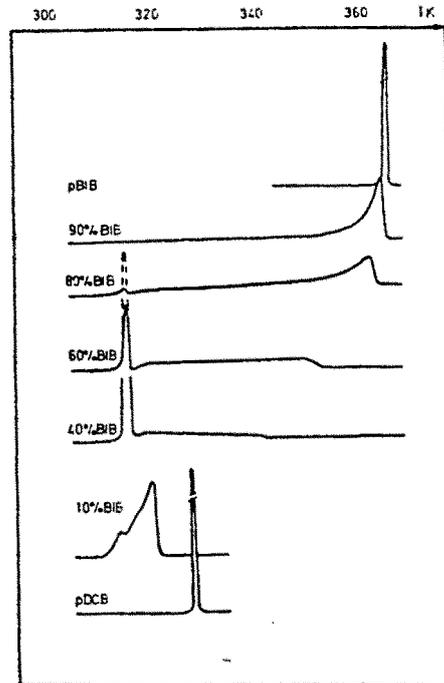


FIGURA IV.66: Variación de la señal de DSC en una invariante eutéctica.

%	$T_{\text{solvus}}$	$T_{\text{sol}}$	$T_{\text{eutec}}$	$T_{\text{liq}}$
pDCB		$325.7 \pm 0.4$		
5		$319.6 \pm 0.5$		$323.0 \pm 0.5$
10	$312.9 \pm 1.2$	$315.4 \pm 0.5$		$325.1 \pm 0.5$
15			$314.1 \pm 1.0$	$319.3 \pm 1.0$
20			$315.0 \pm 1.0$	$317.5 \pm 1.0$
25			$314.2 \pm 1.0$	$316.2 \pm 0.5$
30			$313.8 \pm 1.1$	$326.4 \pm 2.5$
40			$314.9 \pm 1.0$	$339.6 \pm 2.2$
60			$314.4 \pm 1.3$	$346.6 \pm 2.2$
70			$313.4 \pm 1.2$	$350.9 \pm 2.4$
80			$313.7 \pm 1.6$	$355.3 \pm 1.2$
90		$348.3 \pm 3.0$		$359.5 \pm 1.0$
94		$354.3 \pm 2.1$		$361.0 \pm 0.7$
pBIB	$363.2 \pm 0.3$			

TABLA IV.43: Temperaturas en K características del sistema pDCB-pBIB.

%	$d$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
pDCB	1.517	$17740\pm 180$	$184.0\pm 2.0$
5	1.580	$16685\pm 231$	$170.2\pm 2.4$
10	1.621	$16305\pm 273$	$164.6\pm 2.6$
20	1.726	$16197\pm 383$	$160.5\pm 3.8$
40	1.935	$16861\pm 1400$	$162.0\pm 1.4$
60	2.143	$16389\pm 1500$	$153.7\pm 1.5$
70	2.248	$16896\pm 678$	$156.9\pm 6.3$
80	2.352	$17872\pm 600$	$164.4\pm 5.5$
pBIB	2.561	$18840\pm 130$	$172.0\pm 3.0$

TABLA IV.44: Entalpías de fusión del sistema pDCB-pBIB.

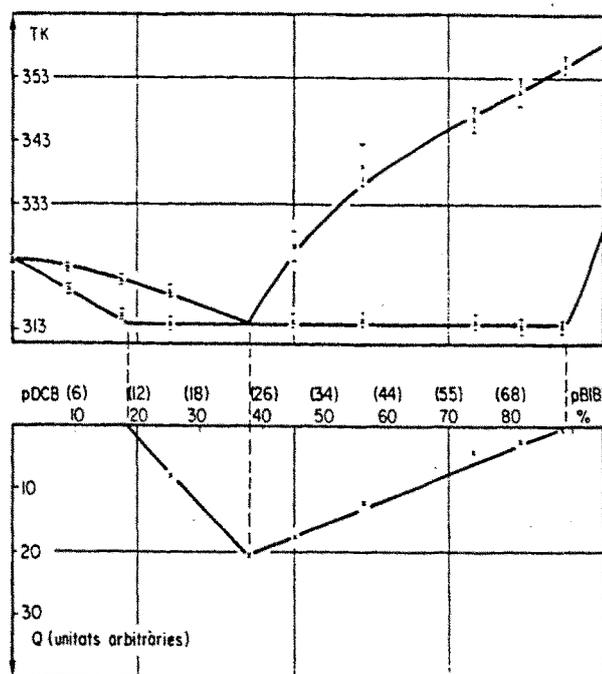


FIGURA IV.67: Diagrama Tammann del sistema pDCB-pBIB.

IV.2.3.b- Análisis cristalográfico

Los valores calculados de los parámetros cristalinos se hallan en la Tabla IV.45. En primer lugar, podemos decir que estos dos compuestos son los que se diferencian más dentro de esta serie; la celda del pBIB es mayor en todas direcciones y por lo tanto la evolución será en aumento.

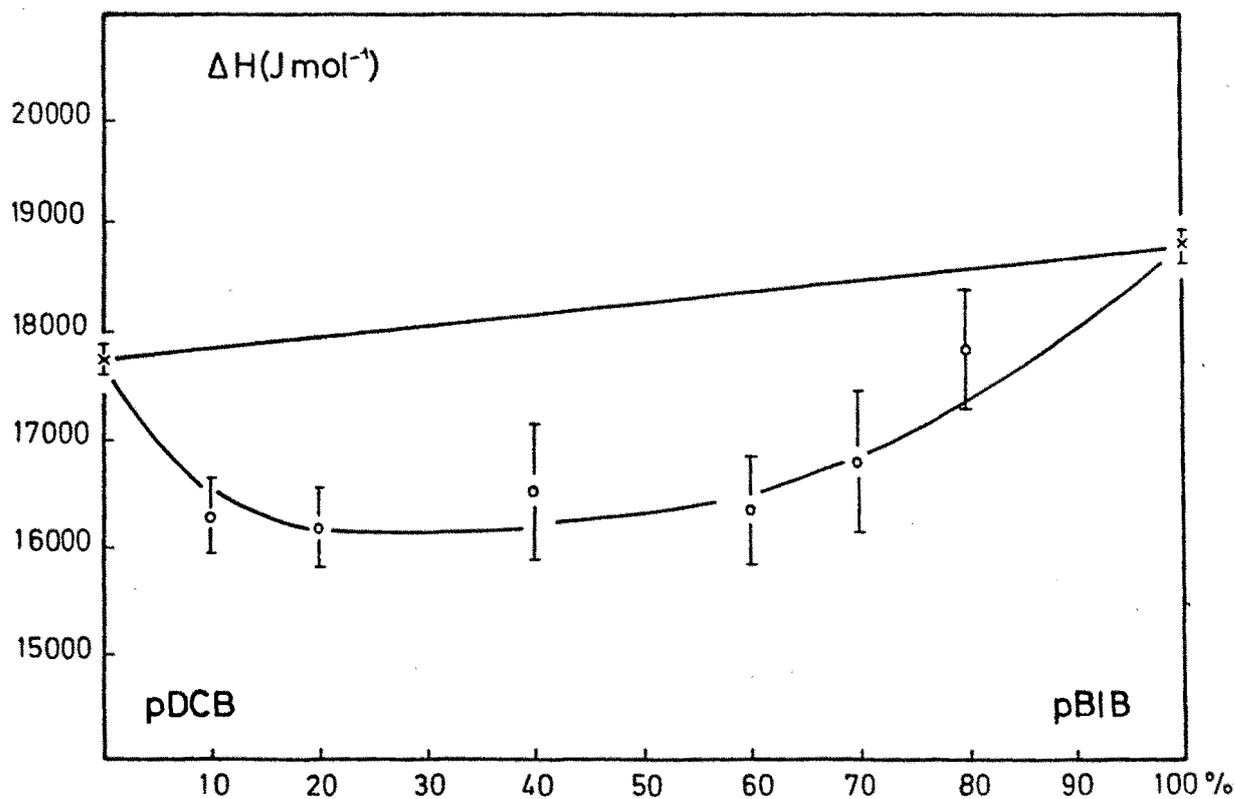


FIGURA IV.68: Entalpías de fusión del sistema pDCB-pBIB.

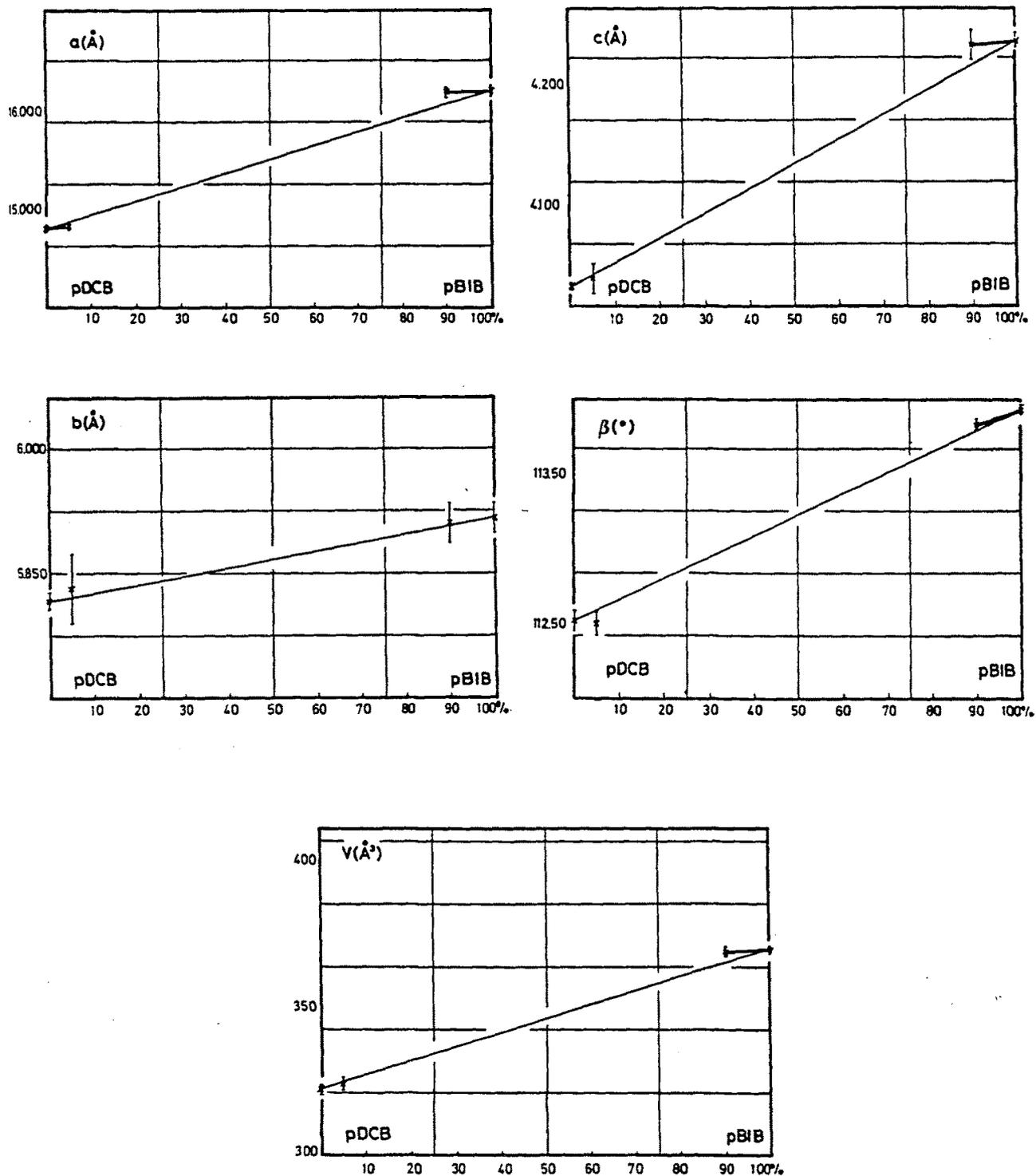


FIGURA IV.69: Variación de los parámetros cristalinos con la composición del sistema pDCB-pBIB

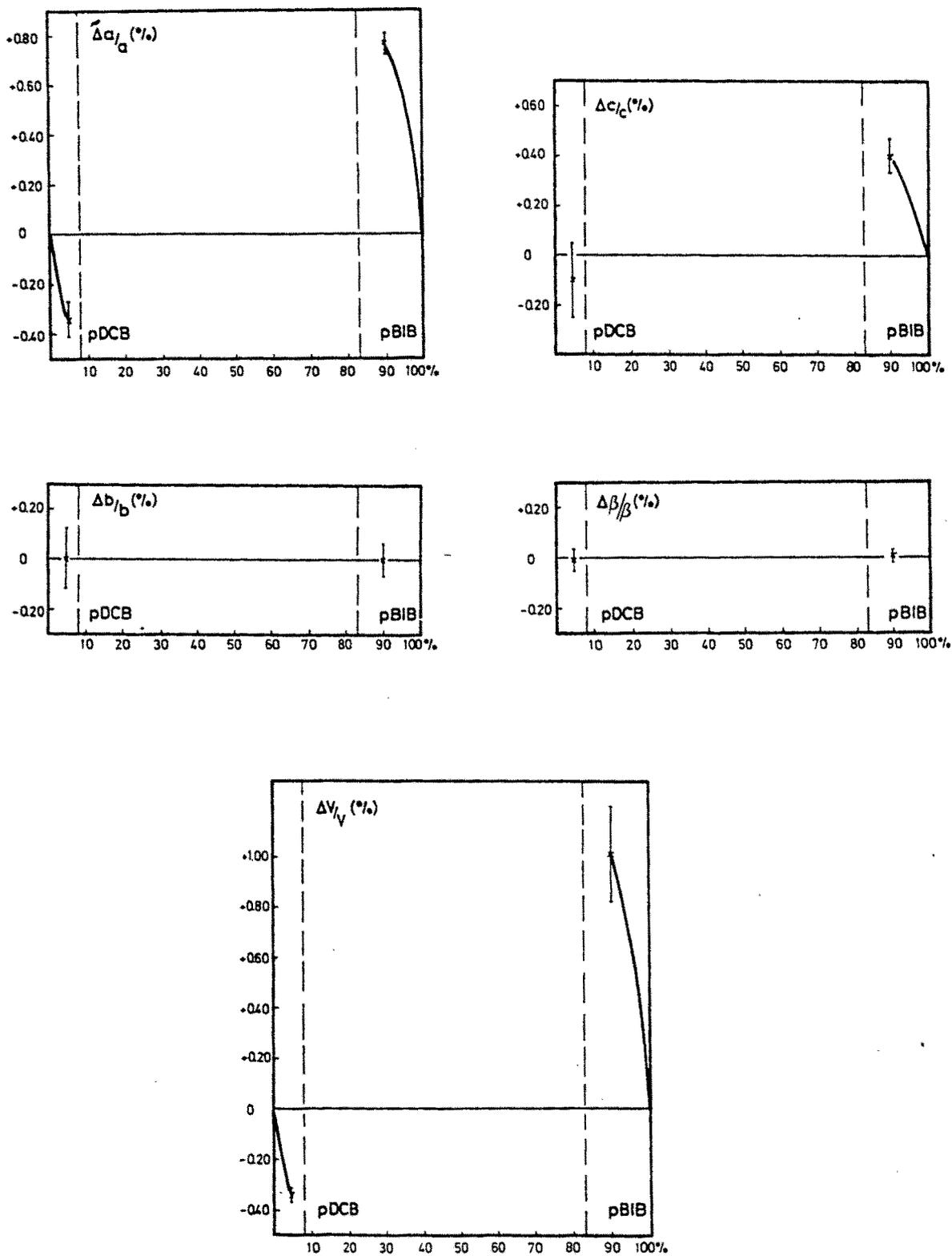


FIGURA IV.70: Variaciones relativas de los parámetros cristalinos del sistema pDCB-pBIB.

En la Figura IV.69, hemos representado los parámetros cristalinos de los compuestos de partida y de las dos únicas aleaciones que se han podido obtener en este sistema binario. Son el 5% y el 90% molar en pBIB; para el resto de composiciones no se tienen datos debido a la imposibilidad de obtener aleaciones metaestables. Podemos constatar la diferencia de comportamiento cristalográfico a ambos lados de la zona de desmezcla. En el extremo rico en pDCB, todos los parámetros llegan a intersectar la recta de Vegard, excepto el parámetro  $a$  que se sitúa por debajo. Por el lado del pBIB, todos los parámetros tienen una desviación positiva, excepto  $b$  que se sitúa por encima de la recta de idealidad.

%	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$
pDCB	14.792 (6)	5.839(2)	4.036(2)	112.52(4)	322.0(3)
5	14.812(11)	5.844(7)	4.042(6)	112.50(5)	323.2(9)
90	16.180 (7)	5.870(4)	4.230(3)	113.83(2)	367.5(7)
pBIB	16.196 (6)	5.872(3)	4.233(2)	113.86(2)	368.2(3)

TABLA IV.45: Parámetros cristalinos de las aleaciones del sistema pDCB-pBIB.

Las desviaciones relativas  $\Delta p_i$  de la Figura IV.70, muestra más claramente estas evoluciones: a pesar de la precariedad de los datos, podemos constatar un comportamiento lineal en ambos lados para el parámetro  $b$  y el ángulo  $\beta$  y para  $c$  en el extremo rico en pDCB. Para el resto de los parámetros ( $a$  y  $V$ ), las desviaciones son en sentido contrario: negativas en las aleaciones ricas en pDCB y positivas en el extremo contrario. Además, también podemos observar que el orden de la desviación en este último es del doble.

El tensor de deformación composicional se ha calculado sólo en los dos extremos por separado, tomando en ambos casos una variación lineal para todos los parámetros.

A continuación damos los valores de los tres coeficientes principales y del ángulo  $\phi$ , para dos composiciones muy próximas a los compuestos de partida, y que hemos representado en la Figura IV.71.

En la Figura IV.69, hemos representado los parámetros cristalinos de los compuestos de partida y de las dos únicas aleaciones que se han podido obtener en este sistema binario. Son el 5% y el 90% molar en pBIB; para el resto de composiciones no se tienen datos debido a la imposibilidad de obtener aleaciones metaestables. Podemos constatar la diferencia de comportamiento cristalográfico a ambos lados de la zona de desmezcla. En el extremo rico en pDCB, todos los parámetros llegan a intersectar la recta de Vegard, excepto el parámetro *a* que se sitúa por debajo. Por el lado del pBIB, todos los parámetros tienen una desviación positiva, excepto *b* que se sitúa por encima de la recta de idealidad.

%	a(Å)	b(Å)	c(Å)	B(°)	V(Å <sup>3</sup> )
pDCB	14.792 (6)	5.839(2)	4.036(2)	112.52(4)	322.0(3)
5	14.812(11)	5.844(7)	4.042(6)	112.50(5)	323.2(9)
90	16.180 (7)	5.870(4)	4.230(3)	113.83(2)	367.5(7)
pBIB	16.196 (6)	5.872(3)	4.233(2)	113.86(2)	368.2(3)

TABLA IV.45: Parámetros cristalinos de las aleaciones del sistema pDCB-pBIB.

Las desviaciones relativas  $\Delta p_i$  de la Figura IV.70, muestra más claramente estas evoluciones: a pesar de la precariedad de los datos, podemos constatar un comportamiento lineal en ambos lados para el parámetro *b* y el ángulo  $\beta$  y para *c* en el extremo rico en pDCB. Para el resto de los parámetros (*a* y *V*), las desviaciones son en sentido contrario: negativas en las aleaciones ricas en pDCB y positivas en el extremo contrario. Además, también podemos observar que el orden de la desviación en este último es del doble.

El tensor de deformación composicional se ha calculado sólo en los dos extremos por separado, tomando en ambos casos una variación lineal para todos los parámetros.

A continuación damos los valores de los tres coeficientes principales y del ángulo  $\phi$ , para dos composiciones muy próximas a los compuestos de partida, y que hemos representado en la Figura IV.71.

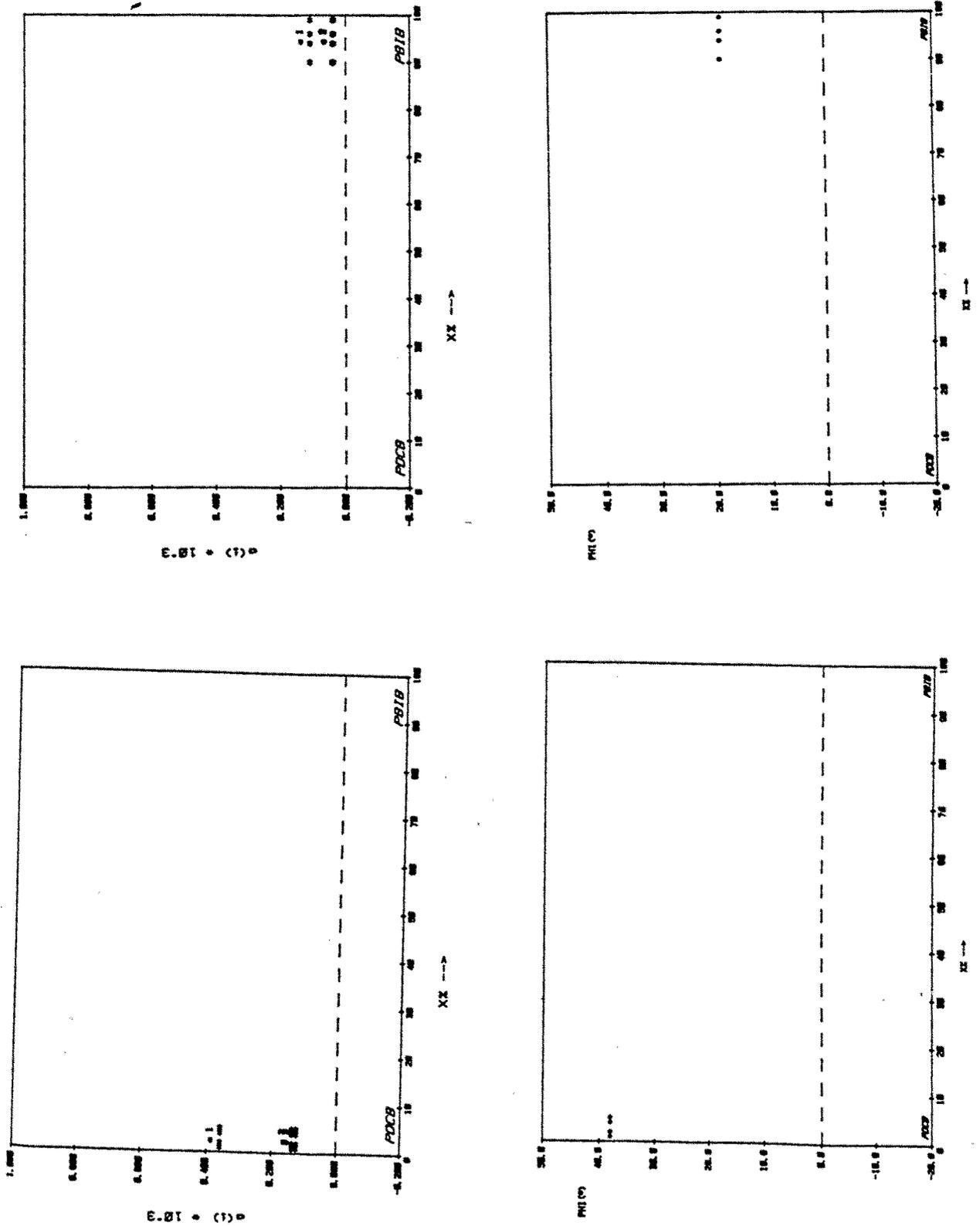


FIGURA IV.71: Tensor de deformación composicional del sistema pDCB-pBIB.

% pBIB	$K_1$ $\text{mol}^{-1}$	$K_2$ $\text{mol}^{-1}$	$K_3$ $\text{mol}^{-1}$	$\varphi$ (°)
0.1	$0.4 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	38
99.9	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$0.04 \cdot 10^{-3}$	$0.04 \cdot 10^{-3}$	19

En primer lugar podemos decir que todos los coeficientes y el ángulo  $\varphi$  son superiores en el lado rico en pDCB, sobre todo en respecto a  $K_1$ . Así la introducción de una molécula más grande de pBIB en una aleación muy rica en pDCB, provoca una fuerte deformación, cuya dirección no coincide con el parámetro  $a$ , sino que forma un ángulo de casi  $40^\circ$ . En el lado opuesto del diagrama, la deformación por la sustitución molecular es mucho más pequeña, y la dirección de deformación máxima más cercana a  $\{h00\}$ .

#### IV.2.3.c- Diagrama teórico

El diagrama de fases experimental nos muestra una invariante eutéctica a 314.2 K, siendo las composiciones de sus fases sólidas de 11% y 81% respectivamente.

Los diferentes ensayos de cálculo de un diagrama teórico, con la energía libre de exceso de la fase líquida ( $G_{\text{exceso}}^{\text{liq}}$ ) nula, y suponiendo la existencia de isodimorfismo, como en los sistemas anteriores, no nos ha proporcionado un diagrama teórico que esté en buen acuerdo con el experimental. La invariante eutéctica calculada es siempre muy inferior a la experimental. En una etapa posterior, hemos partido de la hipótesis, de que la fase líquida no sea ideal. A partir de la invariante eutéctica, se han calculado dos coeficientes de la expresión de Redlich-Kister, de la  $G_{\text{exceso}}^{\text{S}}$  de las fases sólidas y a través de un afinamiento por el programa LIQFIT, hemos calculado la  $G_{\text{exceso}}^{\text{liq}}$  de la fase líquida.

Con estos datos (Tabla IV.46) y los de la Tabla IV.47 para la fase  $\beta$ , se ha calculado el diagrama de fases de la Figura IV.72.

A pesar de que existe una buena correspondencia entre el diagrama calculado y experimental, hemos de señalar que este cálculo no es definitivo, ya que los valores de la  $G_{\text{exceso}}$  de la fase sólida, no son los suficientemente elevadas como para justificar la existencia de una fase líquida ideal.

	$T_1$ (K)	$\Delta S_1$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$ (J·mol <sup>-1</sup> )	
pDCB	325.88	54.94	1848.86	-1114.20	Liq.
pBIB	363.15	51.88	6450.00	650.00	Sol.

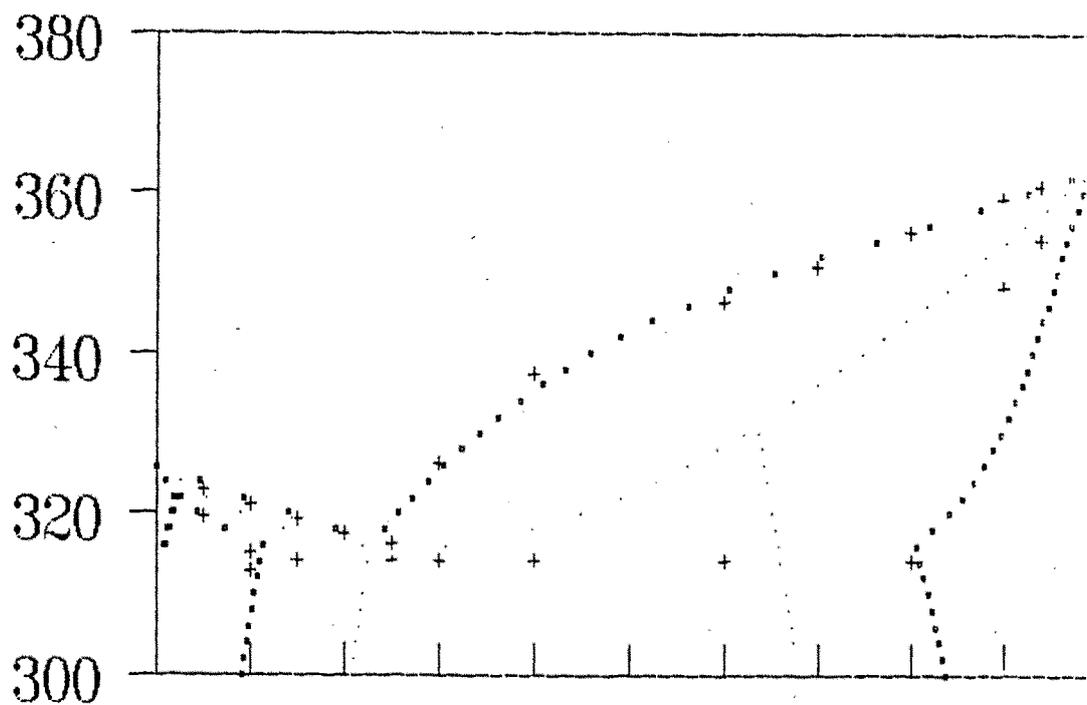
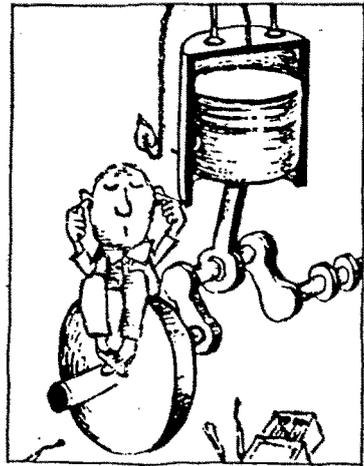
TABLA IV.46: Parámetros termodinámicos de la fase  $\alpha$ .

FIGURA IV.72: Diagrama calculado del sistema pDCB-pBIB (+ puntos experimentales).

	$T_1$ (K)	$\Delta S_2$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_1$	$c_2$ (J·mol <sup>-1</sup> )
pDCB	325.90	54.47	-50.00	50.00
pBIB	230.00	54.47		

TABLA IV.42: Parámetros termodinámicos de la fase  $\beta$ .



## CAPITULO V

### DISCUSION - CONCLUSION

#### V.1- DISCUSION GENERAL

En el capítulo anterior hemos descrito diez sistemas binarios, que pueden constituirse entre cinco compuestos paradisubstituidos del benceno. Como resumen de los diagramas de fases binarios determinados, podemos decir que siete de ellos presentan miscibilidad total, de los cuales dos muestran un dominio de inmiscibilidad a temperatura ambiente.

Los dos sistemas que se han descrito en primer lugar, muestran un diagrama de Roozeboom tipo I, siendo la anchura máxima del dominio sólido + líquido igual a 1K en el pDCB-pBCB y a 3K en pBCB-pDBB. Los tres siguientes muestran un mínimo de Gibbs; en el pBCB-pCIB este mínimo está situado en composiciones cercanas al pCIB, concretamente 324.4K y 77% pCIB, mientras que el sistema pDCB-pCIB y pDBB-pBIB está situado en la zona más central de composición (311.4K y 45% pCIB, 355.5K y 38% pBIB, respectivamente). La diferencia máxima entre  $T_{sol}$  y  $T_{liq}$  en estos sistemas es de 2K, 5K y 1K respectivamente.

Finalmente, dentro de este primer grupo de diagramas de fases, incluimos también los que poseen un dominio de desmezcla a temperatura ambiente: pDCB-pDBB y pCIB-pBIB. En el primero, este dominio bifásico se sitúa entre las soluciones sólidas límite del 39% y 72% en pDBB, y la  $T_c$  aproximadamente es 330K; el dominio sólido + líquido

posee una anchura máxima de 9K. En el segundo sistema, la zona de inmiscibilidad a 293K es superior, de 29% a 71% y la  $T_c$  es aproximadamente 314K; el dominio bifásico sólido + líquido también posee una anchura mayor, de 12K en la composición equimolar.

Tres sistemas presentan una miscibilidad parcial, es decir, en los que el dominio bifásico sólido + sólido llega a intersectar los dominios sólido + líquido de la fusión. En los dos primeros se ha observado una invariante peritectica y en el tercero una eutectica (diagramas Roozeboom IV y V). El sistema pDBB-pCIB muestra una invariante peritectica situada a 339.4K y con una anchura de 30% molar. A temperatura de 293K el dominio de inmiscibilidad se extiende entre 19% y 61% pCIB. El diagrama de fases del sistema pBCB-pBIB es un poco más complejo, ya que además de la invariante peritectica 336.8K y de anchura 34% molar, presenta un mínimo de Gibbs a 332.5K y 22% en pBIB; a temperatura ambiente la inmiscibilidad es similar al anterior (39% y 81% pBIB).

Finalmente, el único diagrama con una invariante eutectica es el pDCB-pBIB, en el que el grado de inmiscibilidad entre los dos componentes es mayor. A 293K las fases sólidas límites son 8% y 83% pBIB respectivamente. En la invariante eutectica, a 314.2K, las composiciones de las fases sólidas son 11% y 81% pBIB, siendo la fase líquida 24% pBIB. La anchura del dominio bifásico es considerable, 41K máximo.

	$\Delta a/a_v$ (%)	$\Delta b/b_v$ (%)	$\Delta c/c_v$ (%)	$\Delta B/B_v$ (%)	$\Delta V/V_v$ (%)
pDBC - pBCB	-0.1	0	0	0	0.1
pDCB - pDBB	0.7	0	0	0	+0.8
pBCB - pDBB	0.2	0	0	0	0.3
pDCB - pCIB	0.26	0.56	0.32	-0.1	1.1
pBCB - pCIB	0.13	0.31	0.28	0	0.70
pDBB - pCIB	0	0.1	0.1	0	0.2
pDCB - pBIB	0.3-0.8	0	0-0.4	0	0.4-1.0
pBCB - pBIB	0.6	0.32	0.28	-0.1	1.1
pDBB - pBIB	0.16	0.19	0.17	0	0.36
pCIB - pBIB	0.25	0.1	0	0	0.30

TABLA V.1: Desviaciones relativas máximas de los parámetros cristalinos de todos los sistemas estudiados.

Comparando en principio las celdas cristalinas de los productos de partida, podemos decir que cuando introducimos los derivados con I dentro de la serie, implica un cambio en los parámetros  $b$  y  $\beta$ , mientras que cuando éste halógeno no está presente, estos parámetros casi no varían; sin embargo, hay la excepción entre el pCIB y el pBIB donde la relación de parámetros es similar a la que hay entre los disubstituidos con Cl y Br.

Se han estudiado desde el punto de vista cristalográfico los edificios mixtos de estas aleaciones moleculares, mediante la variación de los parámetros cristalinos con la composición. No hemos detectado una relación evidente entre el grado de miscibilidad observada y la variación de la celda cristalina. Sistemas con miscibilidad parcial como el pDBB-pCIB muestran una variación de los parámetros que siguen la recta de "Vegard" o de idealidad cristalográfica, mientras que sistemas donde la miscibilidad es completa, como puede ser el pDCB-pCIB, muestran desviaciones considerables a la idealidad cristalográfica.

En la Tabla V.1, mostramos los valores máximos de las desviaciones relativas de todos los parámetros. Para los tres primeros sistemas, donde solo intervienen como halógenos el cloro y el bromo, la expansión de la celda se produce fundamentalmente en la dirección del parámetro  $a$ , y los parámetros cristalográficos de exceso solo tienen significación en esta dirección. En el resto de sistemas binarios donde intervienen los derivados con un yodo como sustituyente, las desviaciones relativas son significativas en los parámetros  $b$  y  $c$  de la celda, exceptuando el sistema anteriormente citado, pCIB-pBIB.

La influencia del polimorfismo del pDCB en los diagramas binarios en donde interviene, se traduce en invariantes peritecticas y eutecticas. Estas invariantes, han sido calculadas teóricamente, mediante la noción de isodimorfismo cruzado entre fases monoclinicas y triclinicas.

La confrontación entre los diagramas de fases experimentales y calculados por el método propuesto por el prof. Oonk, nos permite determinar una total concordancia entre ellos cuando la miscibilidad observada es total. En los sistemas que presentan una laguna de miscibilidad a temperatura ambiente, hay acuerdo entre las curvas del liquidus experimental y teórico, no así por lo que se refiere a la curva del solidus, donde el calculado siempre toma valores superiores a los experimentales.

La aproximación del isodimorfismo ha sido empleada también, para calcular los diagramas teóricos de los sistemas en los que la miscibilidad entre las fases monoclinicas  $\alpha$ , es parcial, y suponiendo siempre la existencia de una fase metaestable. Para los dos sistemas con peritexia el acuerdo obtenido es bajo, en ambos casos la zona de desmezcla es muy inferior a la determinada experimentalmente. Para el sistema que presenta una

invariante eutéctica, con la hipótesis de isodimorfismo no se llega a tener un acuerdo entre las curvas del liquidus; ésta mejora sustancialmente cuando se asocia una energía libre de exceso a la fase líquida.

Estos resultados no son definitivos y necesitan estudios posteriores desde el punto de vista experimental, como por ejemplo, la determinación de las tensiones de vapor de las fases líquidas, que nos permitan obtener nuevos datos termodinámicos; por ejemplo, el cálculo de las energías libres de exceso de las fases líquidas; o también, tener en cuenta el fenómeno del desorden inherente a la formación de las aleaciones. Todos estos factores tendrán que introducirse en el cálculo teórico y, quizás sea así, como llegaremos a un buen acuerdo entre la experiencia y el cálculo.

En este sentido, el tema continúa y se ha tomado un sistema de la serie "problemático" (pDCB-pDBB), en el que se están realizando medidas de las magnitudes termodinámicas (por ejemplo las tensiones de vapor) de fases sólidas y líquidas; este trabajo constituye una tesis doctoral (Van der Linde) realizada por el equipo holandés. De todos modos, al final de este capítulo veremos como, a partir de energías libres de exceso de las fases sólidas, obtenidas con cálculos teóricos de que disponemos ahora y los grados de similitud cristalográfica de estos compuestos, podemos extraer un comportamiento general para esta familia.

## V.2- CRITERIOS DE PREVISION DE LA MISCIBILIDAD

Uno de los objetivos a largo plazo de nuestro equipo es disponer de un criterio que permita prever la miscibilidad total entre dos compuestos orgánicos. Establecer un criterio de este tipo, implicará conocer los fundamentos en los que se basa el fenómeno de la sincristalización. Es por ello que una de las líneas de trabajo de nuestro equipo, ha sido enfocada hacia la determinación de diagramas de fases binarios. Sin embargo, los mecanismos que gobiernan la miscibilidad entre dos compuestos, es decir, la formación de cristales mixtos, son muy complejos. Así, este trabajo experimental, se complementa en el análisis cristalográfico de las aleaciones orgánicas, con la determinación de sus parámetros cristalinos, incorporando, más recientemente, el cálculo de un tensor de deformación composicional y de un diagrama de fases teórico.

En el primer capítulo de esta memoria, hemos visto como durante mucho tiempo, se ha creído que una fuerte analogía cristalina y química, iba ligada a una sincristalización en cualquier proporción. Ahora sabemos que hay muchos casos en los que no es así. Una prueba la tenemos en los resultados que hemos presentado en esta memoria. Compues-

tos isomorfos, es decir, con el mismo grupo espacial, número de moléculas por celda y una disposición similar de las mismas en la estructura, dan dominios de inmiscibilidad, que llegan incluso a la fusión de las fases sólidas.

Uno de los primeros en plantearse como preveer la miscibilidad fue Kitaigorodskii; este autor, del que ya hemos hablado, propone un modelo que nosotros hemos denominado geométrico para explicar la formación de cristales mixtos entre dos compuestos orgánicos diferentes. Este modelo, que se ha mostrado muy útil para explicar muchas propiedades de los compuestos orgánicos, se basa en los dos axiomas principales ya citados, de la tendencia al apilamiento máximo, y de la simetría máxima compatible con la estructura cristalina. A partir de estas bases, establece que la miscibilidad dependerá, fundamentalmente de la similitud entre la forma y tamaño de las moléculas; es decir, cuando más cercanas sean éstas en dos compuestos, más probabilidades de sincristalizar tendrán. Esta "similitud molecular" la cuantifica a partir del grado de homeomorfismo molecular ( $\epsilon_k$ ).

Ya hemos visto, sin embargo, que este  $\epsilon_k$  se ha mostrado un criterio eficiente en familias de compuestos orgánicos, estudiadas anteriormente por nuestro equipo. La introducción de nuevas consideraciones, tales como las interacciones intermoleculares, nos ha llevado a la definición del grado de isomorfismo cristalino ( $\epsilon_m$ ). Este  $\epsilon_m$  permite explicar totalmente la miscibilidad observada para la familia de los  $\beta$ -naftalenos.

Para probar la competitividad entre  $\epsilon_k$  y  $\epsilon_m$ , nuestro equipo ha diversificado el tipo de compuestos; empezó el estudio de los polisustituídos del benceno. Dentro de ellos, los trisustituídos del benceno en posición 1,3,5, hemos mostrado que los dos criterios,  $\epsilon_k$  y  $\epsilon_m$  no son suficientes para clasificar los diferentes grados de miscibilidad observados. Este hecho nos ha llevado a pensar que quizás hay que tener en cuenta el aspecto energético de los edificios cristalinos, calculando una densidad de energía reticular y un grado de similitud de esta ( $\epsilon_{er}$ ).

A continuación realizamos una descripción de cómo se calculan estos criterios, y su respuesta frente a la miscibilidad determinada en los derivados disustituídos, estudiados en esta memoria.

### **V.2.1- GRADO DE HOMEOMORFISMO MOLECULAR ( $\epsilon_k$ )**

Este criterio propuesto por Kitaigorodskii se basa en la comparación de volúmenes de las moléculas de los compuestos; se calcula superponiendo las dos moléculas,

de tal manera que el volumen recubierto sea máximo. El grado de homeomorfismo molecular vendrá dado por:

$$\epsilon_k = 1 - \frac{\Delta}{\Gamma}$$

donde  $\Delta$  es el volumen no recubierto y  $\Gamma$  es el volumen común. Cuando más parecidas sean las moléculas, más próximo a 1 será  $\epsilon_k$ .

En la práctica este criterio se ha calculado mediante el programa VOL puesto a punto por Alleaume y Comberton del laboratorio de Burdeos. En primer lugar, calcula el volumen de las dos moléculas, haciendo un paralelepípedo que rodee la molécula, dividiéndolo después en pequeños cubos de 0.2 a 0.3 Å. A continuación va verificando si cada cubo es o no interior, a una de las esferas de Van der Waals que representa cada átomo. La suma de todos los cubos interiores será el volumen de la molécula.

En segundo lugar, superpone las dos moléculas y procede a una traslación y giro, hasta encontrar la posición de máximo recubrimiento, que se consigue cuando el volumen de la identidad  $V_{AB}$  es mínimo.

Con los radios de Van der Waals de los halógenos y considerando un hexágono regular para el anillo bencénico, de lado 1.395 Å hemos obtenido los volúmenes moleculares de la tabla V.2

	pDCB	pBCB	pDBB	pCIB	pBIB
Volumen molecular (Å <sup>3</sup> )	118.4	125.4	131.3	133.2	139.7

TABLA V.2: Volumen de las moléculas de los paradisubstituidos del benceno.

La tabla V.3 muestra las diferencias relativas del volumen de las moléculas de estos compuestos, y la miscibilidad observada en cada sistema. De los siete sistemas con miscibilidad total, cinco muestran diferencias relativas de un 5 ó 6%; sin embargo tenemos el sistema pDCB-pCIB que, con un mínimo de Gibbs, presenta un valor elevado de %V y un

$\epsilon_k$  muy bajo, similar a otros sistemas con miscibilidad parcial, como es el sistema pBCB-pBIB (ver la tabla V.7); otro tanto sucede con el sistema pDCB-pDBB, con un valor de %V y de  $\epsilon_k$  igual al del sistema con invariante peritectica nombrado anteriormente. Por otro lado el sistema pDBB-pCIB, con miscibilidad parcial, es el que posee el valor menor de todos ellos.

	%V $(V_B - V_A / V_A) \times 100$ $V_B > V_A$	Miscibilidad
pDCB - pBCB	6%	total
pBCB - pDBB	5%	"
pBCB - pCIB	6%	"
pDCB - pCIB	13%	"
pDBB - pBIB	6%	"
pDCB - pDBB	11%	"
pCIB - pBIB	5%	"
pDBB - pCIB	1%	parcial
pBCB - pBIB	11%	"
pDCB - pBIB	18%	"

**TABLA V.3:** Diferencias relativas de los volúmenes moleculares para cada sistema de la serie.

### V.2.2- GRADO DE ISOMORFISMO CRISTALINO ( $\epsilon_m$ )

A lo largo de esta memoria, hemos mencionado en numerosas ocasiones que  $\epsilon_k$  no explica la miscibilidad observada en la serie de los  $\beta$ -sustituídos del naftaleno, y que una de las principales causas es que no tiene en cuenta la naturaleza de las moléculas. Estas consideraciones son las que llevaron a nuestro equipo a introducir el concepto de grado de isomorfismo cristalino ( $\epsilon_m$ ) que expresa la similitud entre las celdas cristalinas.

El cálculo de  $\epsilon_m$ , que compara los volúmenes de las celdas cristalinas, se realiza de una forma análoga al criterio anterior:

$$\epsilon_m = 1 - \frac{\Delta}{\Gamma}$$

donde  $\Delta$  es el volumen no recubierto de las dos celdas y  $\Gamma$  es el volumen recubierto, para la posición donde la superposición de las dos celdas es máxima. Esta superposición se ha de realizar con celdas que sean comparables. Este criterio se ha calculado con los volúmenes cristalinos que hemos dado en el capítulo IV, y mediante el programa EM-PAINT realizado por Dautant (1989). Su fundamento es el mismo que el del cálculo de volumen molecular: ese superponen las dos celdas y hace girar una respecto a la otra con un paso elegido previamente, hasta llegar a la posición de máximo recubrimiento. El programa muestra dos paralelogramos (celdas) dibujados con diferentes colores, la intersección en un tercer color, y cuenta los "pixels" con el mismo color.

	$\%V_c$ $(V_B - V_A / V_A) \times 100$ $V_B > V_A$	Miscibilidad
pDCB - pBCB	3%	total
pBCB - pDBB	3%	"
pBCB - pCIB	9%	"
pDCB - pCIB	12%	"
pDBB - pBIB	8%	"
pDCB - pDBB	6%	"
pCIB - pBIB	2%	"
pDBB - pCIB	5%	parcial
pBCB - pBIB	11%	"
pDCB - pBIB	14%	"

TABLA V.4: Diferencias relativas de los volúmenes cristalinos  $V_c$ .

En principio, si calculamos las diferencias relativas ( $\%V_c$ ) de los volúmenes cristalinos (Tabla V.4), tenemos una situación similar a la que hemos descrito para los

volúmenes moleculares; pero aquí son dos los sistemas que a pesar de poseer un elevado  $\%V_C$ , presentan un dominio con un mínimo de Gibbs, lo que se refleja en el valor bajo de  $\epsilon_m$  que se muestra en la Tabla V.7. Finalmente hemos de mencionar que una diferencia relativa baja, es decir,  $V_C$  similares y un elevado  $\epsilon_m$  no implican que la miscibilidad sea total, tal es el caso del sistema pDBB-pCIB.

### V.2.3- GRADO DE SIMILITUD DE DENSIDAD DE ENERGIA RETICULAR ( $\epsilon_{er}$ )

La energía reticular se puede obtener a partir de la expresión:

$$\Delta H_{re}(T) = -(\Delta H_s + 2RT)$$

A partir de medidas de las energías de sublimación ( $\Delta H_s$ ) realizadas en el laboratorio de Utrecht, hemos determinado las energías reticulares de los cinco compuestos a 293K.

	$\Delta H_s$ (KJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (KJ·mol <sup>-1</sup> )	$\rho_{er}$ (J·Å <sup>-3</sup> ) x 10 <sup>-23</sup>
pDCB	64.81 ± 0.14	69.68	71.89
pBCB	69.68 ± 0.11	74.55	74.44
pDBB	75.05 ± 0.19	79.92	77.52
pCIB	72.26 ± 0.20	77.13	70.96
pBIB	78.95 ± 0.15	83.82	75.63

**TABLA V.5:** Valores de energía de sublimación ( $\Delta H_s$ ), energía reticular ( $\Delta H_s$ ) a 293K y de densidad de energía reticular ( $\rho_{er}$ ).

Para realizar mejor la comparación entre los diferentes compuestos, hemos calculado la energía reticular por unidad de volumen, obtenemos la densidad de energía reticular  $\rho_{er}$ , mediante la siguiente expresión:

$$\rho_{er} = \frac{\Delta H_{re} \cdot Z}{V \cdot 6.02 \cdot 10^{-23}}$$

donde  $Z$  es el número de moléculas por celda, y  $V$  es el volumen de la celda cristalina. Los valores de todos estos parámetros se muestran en la Tabla V.5.

En la Tabla V.6 mostramos las diferencias relativas de las densidades de energías reticulares ( $\rho_{er}$ ) en los diferentes sistemas.

	$\% \rho_{er}$ $(\rho_2 - \rho_1 / \rho_1) \times 100$ $\rho_2 > \rho_1$	Miscibilidad
pDCB - pBCB	4%	total
pBCB - pDBB	4%	"
pBCB - pCIB	5%	"
pDCB - pCIB	1%	"
pDBB - pBIB	2%	"
pDCB - pDBB	8%	"
pCIB - pBIB	7%	"
pDBB - pCIB	9%	parcial
pBCB - pBIB	2%	"
pDCB - pBIB	5%	"

TABLA V.6: Diferencias relativas de densidad de energía reticular  $\rho_{er}$ .

En ella podemos observar que no existe una relación entre la miscibilidad y estas diferencias relativas de  $\rho_{er}$ , ya que para un mismo valor de éstas un sistema presenta miscibilidad total (pDBB-pBIB) o una invariante peritectica (pBCB-pBIB).

Por analogía con los dos criterios anteriores, hemos calculado  $\epsilon_{er}$  a partir de la siguiente expresión:

$$\epsilon_{er} = 1 - \frac{\Delta_{er}}{\Gamma_{er}}$$

siendo  $\Delta_{er}$  la diferencia de densidad de energía reticular y  $\Gamma_{er}$  el valor más pequeño de  $\rho_{er}$ .

Los resultados obtenidos para esta serie se hallan en la Tabla V.7, en la que hemos ordenado los sistemas binarios en función de la miscibilidad observada. Este  $\epsilon_{er}$  tampoco muestra una evolución decreciente a medida que el grado de inmiscibilidad aumenta.

	$\epsilon_k$	$\epsilon_m$	$\epsilon_{er}$	Miscibilidad
<b>pDCB - pBCB</b>	0.94	0.97	0.96	total
<b>pBCB - pDBB</b>	0.95	0.97	0.96	"
<b>pBCB - pCIB</b>	0.94	0.91	0.95	"
<b>pDCB - pCIB</b>	0.87	0.88	0.99	"
<b>pDBB - pBIB</b>	0.94	0.92	0.98	"
<b>pDCB - pDBB</b>	0.89	0.94	0.92	"
<b>pCIB - pBIB</b>	0.95	0.98	0.93	"
<b>pDBB - pCIB</b>	0.88	0.95	0.91	parcial
<b>pBCB - pBIB</b>	0.89	0.89	0.98	"
<b>pDCB - pBIB</b>	0.82	0.86	0.95	"

TABLA V.7: Valores de  $\epsilon_k$ ,  $\epsilon_m$  y  $\epsilon_{er}$ .

Esta familia de compuestos, que hasta aquí ha mostrado un comportamiento tan heterogéneo, nos permitirá en cambio en el próximo apartado, establecer una correlación cristalográfica - termodinámica, que la presentará con un comportamiento más homogéneo.

Hemos visto que no es posible explicar la miscibilidad de esta familia a partir de criterios sencillos; ni la comparación de forma y tamaño de las moléculas, de las celdas cristalinas, ni de la energía reticular, por separado han dado resultados positivos, como tampoco lo muestra una combinación sencilla de estos criterios.

Quizás es posible que en cada caso deba darse un mayor peso específico a un criterio determinado, y diferente según el sistema; sin embargo actualmente no tenemos datos suficientes para decir cuál de ellos.

Una complejidad a tener en cuenta de esta serie es el desorden, ya implícito en las moléculas de los constituyentes. Hemos visto que las moléculas con dos halógenos diferentes conservan en su interior la presencia de un centro de simetría. Este fenómeno muy

estudiado en el pBCB, es más marcado en el pCIB, debido a la mayor diferencia entre el átomo de cloro y el de yodo; y que podría estar relacionado con sus anormalmente bajas densidad, temperatura y entalpía de fusión.

Así pues, todo ello nos obliga a no cerrar esta serie de compuestos. La incorporación de nuevos miembros, con otros substituyentes (como el fluor o el metil) tal vez puedan, revelar el peso específico de estos criterios dentro de esta familia.

Por otro lado, profundizar en el estudio del desorden y de la dinámica molecular de estos compuestos (a través de técnicas como RMN, EXAFS, etc.), para saber si su influencia puede ser decisiva, o incluso en algunos casos, se podría hablar de un orden local, que permitiera explicar el comportamiento "anormal" de algunos sistemas de esta serie.

De todas formas, algunas de las respuestas que esperamos, quizás no son posibles en los términos en que están planteados los problemas. Desde el momento en que hablamos de isomorfismo entre dos compuestos, implican, como hemos visto, un concepto complejo, difícil de cuantificar y que esconde una serie de ambigüedades.

Así, ultimamente nuestro equipo ha propuesto una nueva manera de definir el isomorfismo entre dos compuestos (Haget et al. 1990) a través de las curvas de energía libre de las fases sólidas.

Cuando la miscibilidad es total tenemos la posibilidad de obtener una aleación sea cual sea la composición, los parámetros cristalinos varían de una forma continua y una sola "curva" de Gibbs es suficiente para explicar la estabilidad de las aleaciones. Todas estas propiedades definen el isomorfismo entre A y B.

Cuando la miscibilidad es parcial, es decir, a una temperatura T tenemos dos dominios sólidos monofásicos separados por uno bifásico, podemos considerar dos casos:

- 1.- Los parámetros varían continuamente entre los componentes y las fases límites, pero existe una discontinuidad débil entre los parámetros de estas fases límites. La estabilidad de las aleaciones se explica por una sola curva de Gibbs, pero que presenta una inflexión y las condiciones de equilibrio se establecen por la recta de doble tangente. En este caso pensamos que los dos componentes son isomorfos, pero que su grado de isomorfismo no es suficiente como para que la miscibilidad sea total.
- 2.- Aquí también los parámetros varían continuamente entre los componentes y las fases límites, sin embargo la discontinuidad entre éstas es muy importante. Además dos

estudiado en el pBCB, es más marcado en el pCIB, debido a la mayor diferencia entre el átomo de cloro y el de yodo; y que podría estar relacionado con sus anormalmente bajas densidad, temperatura y entalpía de fusión.

Así pues, todo ello nos obliga a no cerrar esta serie de compuestos. La incorporación de nuevos miembros, con otros substituyentes (como el fluor o el metil) tal vez puedan, revelar el peso específico de estos criterios dentro de esta familia.

Por otro lado, profundizar en el estudio del desorden y de la dinámica molecular de estos compuestos (a través de técnicas como RMN, EXAFS, etc.), para saber si su influencia puede ser decisiva, o incluso en algunos casos, se podría hablar de un orden local, que permitiera explicar el comportamiento "anormal" de algunos sistemas de esta serie.

De todas formas, algunas de las respuestas que esperamos, quizás no son posibles en los términos en que están planteados los problemas. Desde el momento en que hablamos de isomorfismo entre dos compuestos, implican, como hemos visto, un concepto complejo, difícil de cuantificar y que esconde una serie de ambigüedades.

Así, últimamente nuestro equipo ha propuesto una nueva manera de definir el isomorfismo entre dos compuestos (Haget et al. 1990) a través de las curvas de energía libre de las fases sólidas.

Cuando la miscibilidad es total tenemos la posibilidad de obtener una aleación sea cual sea la composición, los parámetros cristalinos varían de una forma continua y una sola "curva" de Gibbs es suficiente para explicar la estabilidad de las aleaciones. Todas estas propiedades definen el isomorfismo entre A y B.

Cuando la miscibilidad es parcial, es decir, a una temperatura  $T$  tenemos dos dominios sólidos monofásicos separados por uno bifásico, podemos considerar dos casos:

- 1.- Los parámetros varían continuamente entre los componentes y las fases límites, pero existe una discontinuidad débil entre los parámetros de estas fases límites. La estabilidad de las aleaciones se explica por una sola curva de Gibbs, pero que presenta una inflexión y las condiciones de equilibrio se establecen por la recta de doble tangente. En este caso pensamos que los dos componentes son isomorfos, pero que su grado de isomorfismo no es suficiente como para que la miscibilidad sea total.
- 2.- Aquí también los parámetros varían continuamente entre los componentes y las fases límites, sin embargo la discontinuidad entre éstas es muy importante. Además dos

curvas de Gibbs son necesarias para explicar la estabilidad de estas dos soluciones sólidas. En este caso no serán isomorfos.

En el contínuo intento de comprensión de los mecanismos que rigen el fenómeno de la sincristalización entre compuestos orgánicos y sus límites, nuestro equipo se ha propuesto establecer una correlación de los datos termodinámicos con los cristalográficos, lo que supone gran reto y gran avance.

### V.3- CORRELACION DE LOS DATOS TERMODINAMICOS Y CRISTALOGRAFICOS

La combinación de diferentes aproximaciones para estudiar los cristales mixtos, se ha mostrado una herramienta muy eficaz, así, en el primer capítulo de esta memoria hemos descrito los resultados obtenidos en la familia de los  $\beta$ -nafatalenos. En la familia de los disubstituídos, la confrontación de diferentes aspectos, no muestra un acuerdo en los diagramas con un dominio de inmiscibilidad.

Sin embargo, antes de comprender este comportamiento "anormal", nos hemos propuesto determinar cuál es el comportamiento "normal" de la serie; para ello, hemos analizado aquellos sistemas con miscibilidad total (cinco), en los que los resultados cristalográficos y termodinámicos, se muestran concordantes. Con las temperaturas del liquidus, la temperatura y entropía de fusión de los compuestos de partida, que constituyen cada sistema binario, hemos calculado a través del programa LIQFIT, la diferencia de energía de Gibbs de exceso  $\Delta G^E$  entre la fase sólida y la fase líquida. Esta  $\Delta G^E$  se ha expresado en forma de Redlich-Kister con dos coeficientes:

$$\Delta G^E = X(1-X)[\Delta G_1 + (1-2X)\Delta G_2]$$

Para el cálculo a través del LIQFIT (Anexo), estos parámetros  $\Delta G_1$  y  $\Delta G_2$  se han considerado independientes de la temperatura, y los valores calculados son válidos para una temperatura media del dominio sólido-líquido.

En la Tabla V.8 mostramos los resultados obtenidos siguiendo un mismo tratamiento para todos los sistemas, es decir, no se ha tenido en cuenta la inmiscibilidad al estado sólido. En esta tabla mostramos en la primera columna todos los sistemas, marcados con un asterisco aquellos que no presentan inmiscibilidad a temperatura ambiente. En la segunda se hallan los coeficientes de isomorfismo cristalino,  $\epsilon_m$ , que hemos descrito en el apartado anterior.  $\Delta H^E$  es la diferencia de entalpía de exceso entre la fase sólida y líquida

para  $X=0.5$ ; este valor se ha obtenido en las curvas experimentales de las entalpías de fusión de las aleaciones.  $T_m$  es la temperatura media de los equilibrios sólido-líquido;  $\Delta G^E$  es la diferencia de energía de Gibbs de exceso para la composición  $X=1/2$ .  $\Delta G_1$  y  $\Delta G_2$  son los coeficientes de Redlich-Kister nombrados anteriormente.

En la figura V.1 mostramos los valores de la diferencia de energía de Gibbs de exceso para la composición equimolar,  $\Delta G^E$ , para los cinco sistemas "fiabes", frente a la diferencia de entalpía de exceso para la composición equimolar,  $\Delta H^E$ . Como puede observarse, los valores de  $\Delta G^E$  son sensiblemente menores a  $\Delta H^E$ , en un factor de  $1/3$ . Estos valores son válidos para la temperatura media de cada sistema; la media de todas ellas es de 333 K.

sistemas	$\varepsilon_m$	$\Delta H^E$ (KJ·mol <sup>-1</sup> )	resultados del LIQFIT				
			$T_{media}$ (K)	$\Delta G^E$ (KJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_1$ (KJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_2/\Delta G_1$	$\Delta G^E$ (KJ·mol <sup>-1</sup> ) (X=1/2, T=323K)
pDCB - pBCB*	0.967	-0.22	329	-0.12	-0.49	0.34	-0.12
pDCB - pDBB	0.936	-1.09	338	-0.36	-1.45	0.46	-0.39
pDCB - pCIB*	0.879	-2.23	312	-0.72	-2.88	0.39	-0.67
pDCB - pBIB	0.857	-1.99	312	-0.85	-3.41	1.11	-0.81
pBCB - pDBB*	0.971	-0.13	346	-0.17	-0.68	0.03	-0.17
pBCB - pCIB*	0.915	-0.98	326	-0.33	-1.32	0.07	-0.34
pBCB - pBIB	0.893	-1.96	340	-0.54	-2.16	0.57	-0.61
pDBB - pCIB	0.946	-0.76	341	-0.11	-0.43	-0.54	-0.14
pDBB - pBIB*	0.925	-1.10	356	-0.29	-1.15	0.12	-0.36
pCIB - pBIB	0.980	-0.52	343	-0.05	-0.22	0.21	-0.08

TABLA V.8: Parámetros termodinámicos de los sistemas de paradisubstituidos de la correlación termodinámica-cristalográfica.

Tomando este  $\Delta H^E$  independiente de la temperatura, la relación anterior puede ser válida para la temperatura media de 333 K, expresada como:

$$\Delta G^E(X=1/2, 333K) = 1/3 \Delta H^E(X=1/2)$$

La sustitución de esta igualdad en la expresión general de la energía libre  $\Delta G^E = \Delta H^E - T\Delta S^E$ , da lugar a la siguiente igualdad:

$$1/3\Delta H^E(X=1/2) = \Delta H^E(X=1/2) - 333K\Delta S^E(X=1/2)$$

Esta  $\Delta S^E(X=1/2)$  la consideramos independiente de la temperatura, como consecuencia de que también lo hemos hecho anteriormente con  $\Delta H^E$ . El significado de la ecuación anterior es que la relación entre  $\Delta H^E$  y  $\Delta S^E$  es una temperatura ( $\theta$ ), cuyo valor es de 500K. Esta  $\theta$  es la temperatura característica de esta familia de compuestos. Si  $\Delta H^E$  y  $\Delta S^E$  son independientes de la temperatura, entonces  $\Delta G^E$  es linealmente dependiente de la temperatura, y para  $T=\theta$ ,  $\Delta G^E$  es 0. Aparentemente, esta familia de cinco sistemas está caracterizada por la temperatura  $\theta$  de 500K. Vamos a suponer que esta ecuación es válida para todo el margen de composición y no sólo para  $X=1/2$ . Una situación similar ha sido observada anteriormente por Bouwstra et al.(1982) en los sistemas entre halogenuros alcalinos, donde la temperatura característica es de 2600K.

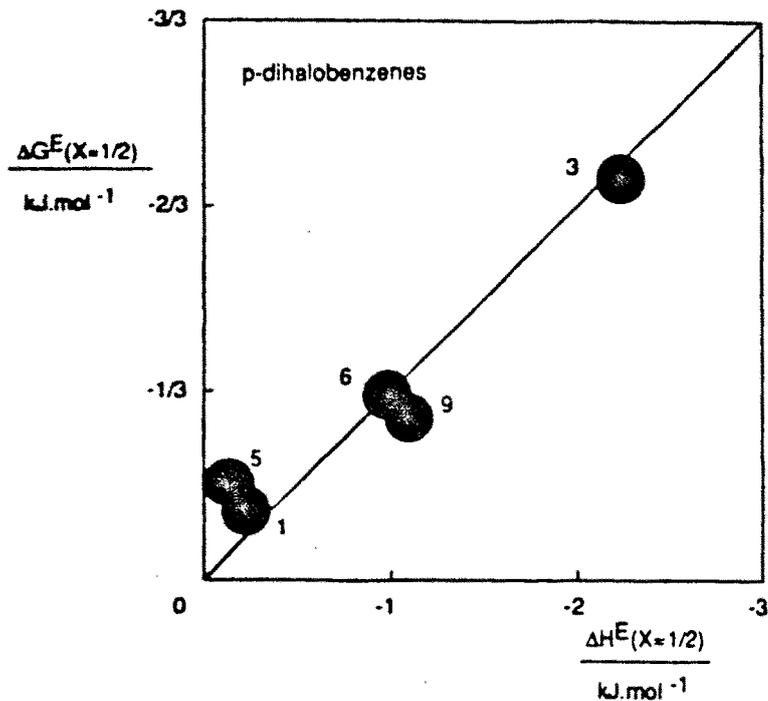


FIGURA V.1: Diferencias de energía de Gibbs de exceso obtenida a partir del diagrama experimental, junto con las diferencias de entalpías de exceso experimentales.

Así podemos formular una ecuación más general que la anterior:

$$\Delta G^E(T,X) = (1-T/\theta)\Delta H^E(X)$$

Esta expresión nos permite extrapolar los valores de  $\Delta G^E$  a una temperatura común en todos los sistemas. Esta se ha tomado como 323K, compromiso entre la media de los valores experimentales, y el hecho de no aumentar excesivamente los errores absolutos de valores superiores de  $\Delta G^E$  (ver tabla V.8).

La combinación de esta ecuación última y la primera nos da finalmente :

$$\Delta G^E(T,X) = A(1-T/\theta)X(1-X)[1+B(1-2X)]$$

La constante  $\theta$  representa la temperatura característica de esta familia de sistemas, y las constantes A y B tienen un valor diferente en cada sistema. En términos de Redlich - Kister estas dos constantes serán:

$$A = \Delta G_1/(1-T/\theta)$$

$$B = \Delta G_2/\Delta G_1$$

La constante A representa la magnitud de  $\Delta G^E$  y B es una medida de la asimetría de esta última.

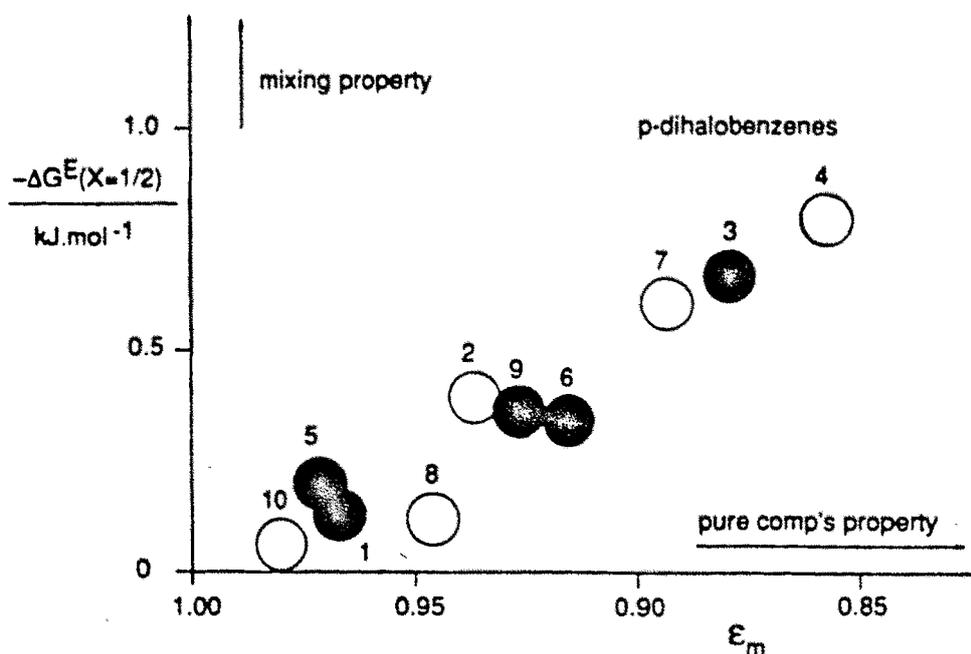
### V.3.1- RELACION ENTRE $\Delta G^E$ Y $\epsilon_m$

La figura V.2 muestra los valores de  $\Delta G^E(X=1/2,323K)$ , calculados a partir del LIQFIT, junto con los del grado de isomorfismo cristalino ( $\epsilon_m$ ). En ella podemos observar que todos los valores de los diez sistemas se sitúan sobre una misma función lineal, en la que podemos expresar la constante A como:

$$A = - 62(1-\epsilon_m) \text{ KJ/mol}$$

### V.3.2- ASIMETRIA

Es bien conocido que es más fácil substituir una molécula por otra más pequeña, que por otra más grande. Los parámetros termodinámicos de las fases sólidas, de cristales mixtos, tales como  $\Delta G^E_{sol}$ , deberán mostrar un cierto grado de asimetría. Una medida de esta asimetría es la relación  $\Delta G_2/\Delta G_1$ ; así por ejemplo, si ambos tienen signo positivo y son independientes de la temperatura, la relación anterior determina totalmente la



**FIGURA V.2:** Diferencias de energía de Gibbs de exceso, a 323 K, junto con el grado de isomorfismo cristalino ( $\epsilon_m$ ). Círculos vacíos: sistemas con miscibilidad total. Círculos rellenos: sistemas que muestran inmiscibilidad.

zona de inmiscibilidad en el estado sólido. Como podemos observar en la tabla V.-, en todos los sistemas estos dos coeficientes tienen el mismo signo, exceptuando uno de ellos; además hemos de recordar que estos dos coeficientes se han calculado a través de la hipótesis de que las energías de Gibbs de exceso son independientes de la temperatura. Esto implica que los valores de tabla V.8 de  $\Delta G_2/\Delta G_1$ , dependen no sólo de la anisotropía, sino también de la temperatura, por lo que nos hemos centrado en aquellos sistemas donde la temperatura entre los dos compuestos es más similar. Así, hemos fijado la constante B como:

$$B = \Delta G_2/\Delta G_1 = 0.2$$

Todos estos resultados no han permitido determinar la siguiente fórmula empírica:

$$\Delta G^E(T,X) = A(1-T/\theta)X(1-X)[1+B(1-2X)] \text{ donde}$$

$$A = -62000(1-\epsilon_m) \text{ J/mol}$$

$$B = 0.2$$

$$\theta = 500 \text{ k}$$

que corresponde a la expresión siguiente para las diferencias de entalpía de exceso y de entropía:

$$\Delta H^E(X) = A X(1-X)[1+B(1-2X)]$$

$$\Delta S^E(X) = (A/\theta) X(1-X)[1+B(1-2X)]$$

La figura V.3 muestra esta  $\Delta H^E(X=1/2)$  en función del  $\epsilon_m$ , a partir de la que hemos definido la siguiente relación:

$$\Delta H^E(X=1/2) = -15500 (1-\epsilon_m) \text{ J/mol}$$

### V.3.3- DISCUSION

Hemos de señalar que este aproximamiento se ha iniciado con cinco sistemas de la serie, en los que no teníamos ambigüedad alguna, y posteriormente hemos visto que todos los demás sistemas muestran un comportamiento similar.

Por otro lado, a partir de estas fórmulas empíricas hemos recalculado los diagramas de fases, siempre realizando la hipótesis de  $\Delta G^{Eliq}=0$ . Un ejemplo lo presentamos en la figura V.4, que muestra el sistema pDBB-pBIB, y en el que la diferencia obtenida entre los puntos del liquidus experimental y calculado es de  $\Delta T=0.6K$ . Para la serie completa de sistemas, la diferencia media obtenida en el liquidus es de  $0.98K$ .

A partir del valor de  $B=0.2$ , hemos calculado una  $X_c=0.377$ , y la temperatura crítica en términos de  $\epsilon_m$  es:

$$T_c = [4020(1-\epsilon_m)]/[1+8.04(1-\epsilon_m)]$$

Utilizando esta expresión en esta familia, para  $\epsilon_m = 0.857$  la temperatura crítica es de  $267K$ . Como vemos no explica la inmiscibilidad observada experimentalmente. Sin embargo hemos de tener presente que hemos considerado siempre, en todos los cálculos

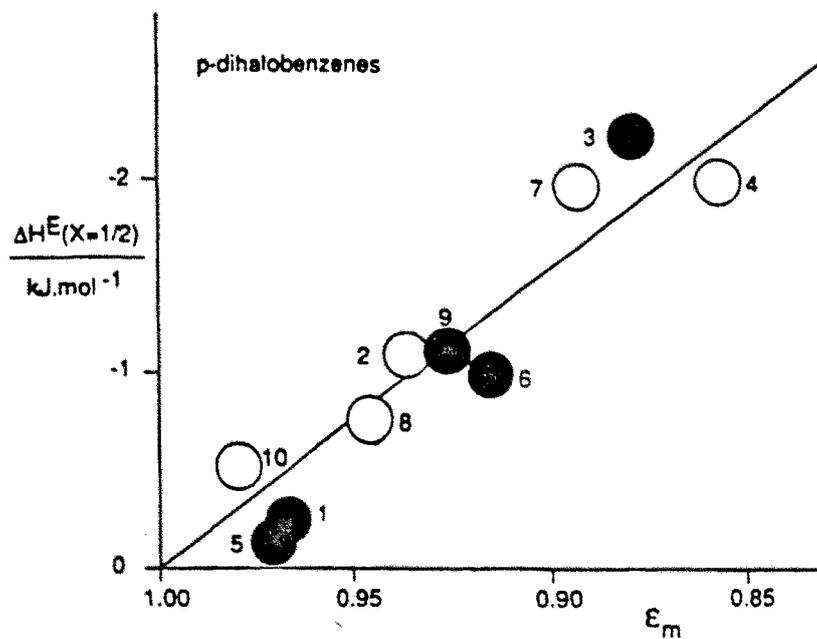


FIGURA V.3: Diferencias de entalpía de exceso frente a  $\epsilon_m$ .

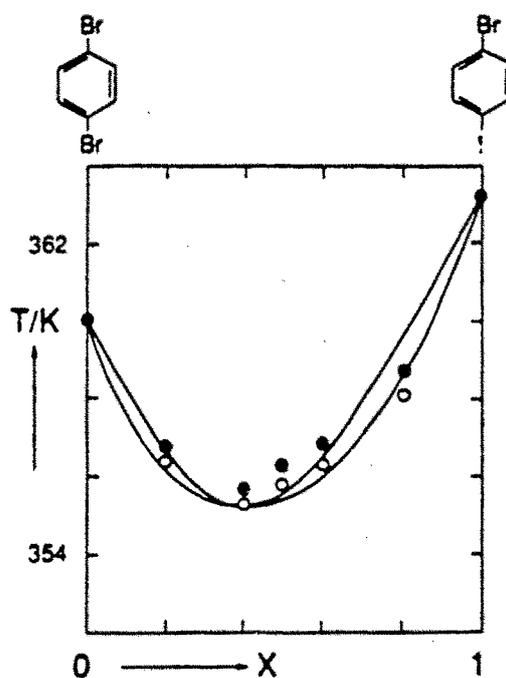
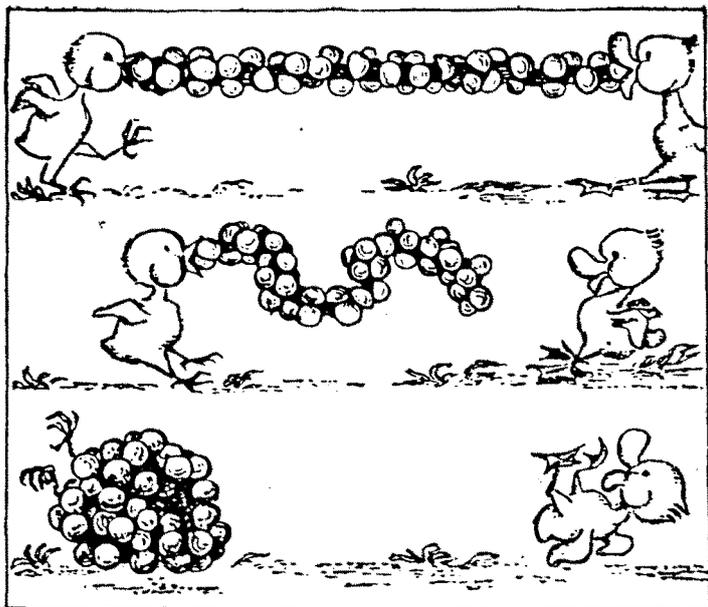


FIGURA V.4: Diagrama de fases calculado con la relación empírica, junto con los puntos experimentales del sistema pDBB-pBIB.

una fase líquida ideal. Aunque no podemos esperar, que el comportamiento de los sistemas con inmiscibilidad pueda ser explicado con las propiedades de exceso de la fase líquida, no podemos negar el deseo de la determinación experimental de estas propiedades.

No queremos acabar este capítulo sin hacer de nuevo hincapié en lo que supone esta nueva aportación en el estudio de la miscibilidad entre compuestos orgánicos. Este método se ha aplicado con éxito no sólo en esta familia de paradisubstituídos del benceno, sino que anteriormente ya se había aplicado en una familia diferente, los  $\beta$ -substituídos del naftaleno. Por otro lado, hemos visto que los criterios simples de previsión, no explican la miscibilidad observada en esta serie de disubstituídos, sin embargo la correlación cristalográfica a través de  $\epsilon_m$ , con los parámetros termodinámicos, nos permiten establecer un comportamiento general para la serie en su conjunto. Esperemos, que en un futuro próximo éstos nos permitan explicar los dominios de inmiscibilidad determinados experimentalmente.



## CONCLUSIONES

El análisis de la sincristalización entre compuestos orgánicos, requiere, como hemos mostrado a lo largo de la memoria, no tan sólo avanzar en el estudio de los nuevos sistemas, sino también cuestionarse la significación de los conceptos. Por ello en el primer capítulo, hemos realizado un análisis del origen y controversia de la noción de isomorfismo; definido al principio como el cumplimiento simultáneo de tres propiedades: analogía química, analogía cristalina y miscibilidad en todas proporciones.

Sin embargo, existen numerosos ejemplos en los que estas condiciones no se cumplen. Los trabajos recientemente realizados por nuestro equipo, muestran que es una cuestión todavía vigente y que no está zanjada.

En este trabajo hemos estudiado la miscibilidad entre cinco compuestos isomorfos, es decir, con el mismo grupo espacial y número de moléculas por celda, y una disposición estructural de las mismas similar. A pesar de ello, en esta memoria hemos mostrado que la miscibilidad es en algunos casos, tan sólo parcial.

Queremos remarcar que gracias a la complementariedad de las técnicas experimentales, ha sido posible determinar seis nuevos diagramas binarios, entre compuestos paradisubstituidos del benceno con cloro, bromo y yodo como substituyentes. Este conjunto de nuevos diagramas, se presenta junto a otros cuatro previamente establecidos en el seno de nuestro equipo. Del conjunto de los diez sistemas presentados, siete muestran miscibilidad total (aunque dos de ellos con una zona de desmezcla para ciertos márgenes de concentración y temperatura), mientras en los tres restantes la miscibilidad es tan sólo parcial (dos con una invariante peritectica y el otro con una variante eutectica). Al mismo tiempo, hemos mostrado

que la incidencia del polimorfismo en la miscibilidad de estos sistemas resulta extremadamente reducida.

Para algunos sistemas, estas técnicas se han utilizado al máximo de sus posibilidades. En este sentido, presentamos una aportación de nuestro equipo, al análisis de las señales térmicas. El método de los "factores de forma", se ha mostrado muy eficaz para la determinación de las temperaturas características de los fenómenos. Una de prueba de ellos son los distintos tipos de diagramas de fases que se han presentado en esta memoria.

También se ha llevado a cabo un estudio cristalográfico de las aleaciones de estos sistemas binarios, determinándose los parámetros cristalinos de las soluciones sólidas de todos los sistemas, siendo éstas en algunos casos, aleaciones metaestables.

El cálculo de un tensor de deformación composicional, a partir de los parámetros cristalinos, ha permitido conocer las direcciones de máxima y mínima deformación cristalina, producida por la introducción de una molécula más grande en el edificio del cristal mixto.

La evaluación desde el punto de vista termodinámico de estos datos experimentales, ha permitido calcular un diagrama teórico para cada uno de los diagramas de fases.

Hemos realizado un balance de los distintos criterios establecidos, en un intento de explicar, y a posteriori preveer, la miscibilidad entre dos compuestos orgánicos. A pesar de que ningún criterio explica coherentemente los grados de miscibilidad observados, la relación del grado de isomorfismo cristalino ( $\epsilon_m$ ), con los datos termodinámicos obtenidos a través del cálculo teórico (variación de la energía libre de exceso en la fase sólida), determina una correlación entre ambas para esta familia, mostrando un comportamiento general para todos los diagramas binarios estudiados. Este tipo de correlación cristalo-termodinámica, original, fructífera y prometedora, debe permitir en un futuro profundizar en el conocimiento del fenómeno de la sincristalización entre compuestos orgánicos.

---

## ANEXO

### 1- REGLAS DE ESTABLECIMIENTO DE DIAGRAMAS DE FASES

Estas reglas están relacionadas con las leyes termodinámicas que gobiernan los estados de equilibrio, y nos permitirán construir el diagrama a partir de los puntos experimentales.

#### 1.1- REGLA DE LAS FASES

La regla de las fases nos da la varianza  $V$  de un sistema, y ésta representa el número de variables intensivas que pueden variar libremente en un sistema en equilibrio. Como en esta memoria nos limitamos a sistemas binarios, y la presión es constante, la varianza vendrá definida por :

$$V = 2 + 1 - \phi$$

El número de fases presentes en un mismo dominio podrá ser igual a 1, 2 o 3, según sea  $V=2$  (dominio divariante),  $V=1$  (dominio monovariante),  $V=0$  (invariante). Los dominios monovariantes y divariantes se representan a través de superficies, mientras que los invariantes (figura A.1), se representan a través de rectas paralelas al eje de composiciones, en las que tres puntos K,L,M representan las tres fases en equilibrio.

#### 1.2- REGLA DE LA ASOCIACION DE DOMINIOS DE FASES

Cada dominio de  $\phi$  fases puede estar limitado solo por un dominio conteniendo  $\phi-1$  o  $\phi+1$  fases.

#### 1.3- REGLA DE LAS CURVATURAS DE LAS LINEAS DE FRONTERAS

La prolongación de las líneas de fronteras de todo dominio monofásico debe, necesariamente, penetrar en un dominio bifásico adyacente.

#### 1.4- REGLA DE LA SOLUBILIDAD

La insolubilidad absoluta no existe. Todos los constituyentes son solubles entre sí, pero el grado de solubilidad puede ser muy débil.

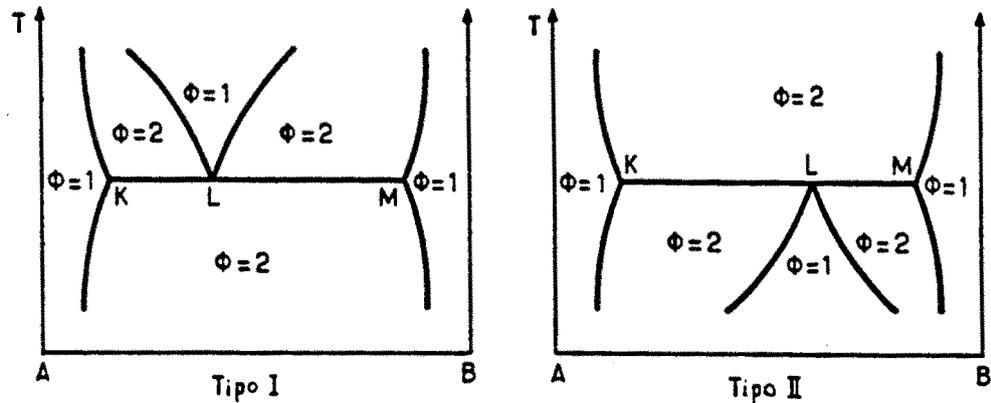


FIGURA A.1: Los dos tipos de equilibrios invariantes.

### 1.5- REGLA DE LOS MOMENTOS QUIMICOS

Esta regla también se denomina regla del baricentro, y define que una composición global  $X$  es el centro de gravedad de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , de composición  $X_\alpha$  y  $X_\beta$ , en las que se descompone (figura A.2).

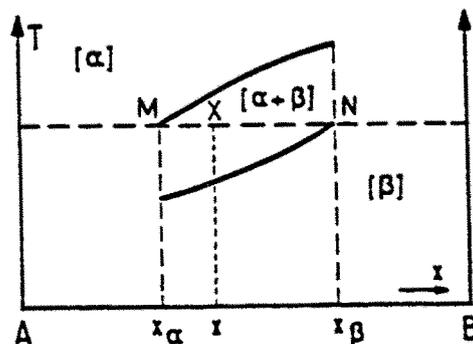


FIGURA A.2: Regla del baricentro.

---

## 2- ENTALPIA LIBRE DE UNA SOLUCION

Dada una solución binaria A(X<sub>A</sub>)B(X<sub>B</sub>), siendo X<sub>A</sub> y X<sub>B</sub> las fracciones molares de los compuestos de partida, tal que X<sub>A</sub> + X<sub>B</sub> = 1. Si consideramos un sistema cerrado, sin intercambio de masa con el medio, y la presión constante, diremos que la solución binaria es estable a una temperatura dada, cuando su entalpía libre sea mínima, es decir

$$\partial^2 G / \partial X^2 > 0$$

En estas condiciones podemos escribir esta energía libre en función de la composición:

$$G = \bar{G}_A \cdot X_A + \bar{G}_B \cdot X_B$$

donde  $\bar{G}_A$  y  $\bar{G}_B$  son las entalpías libres molares parciales, o potenciales químicos de los componentes ( $\mu_A$  y  $\mu_B$ ) en la fase A(X<sub>A</sub>)B(X<sub>B</sub>).

Recordemos que  $\bar{G}_i = \partial G / \partial n_i = \mu_i$ , siendo  $n_i$  el número de moles del compuesto i en la fase considerada.

Este potencial químico puede expresarse en función de la entalpía libre del compuesto puro "aislado" ( $\mu_i^0$ ), y de su actividad termodinámica  $a_i$  en la fase considerada y temperatura T.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i(T)$$

siendo  $a_i(T) = (\gamma_i \cdot X_i)_T$  donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad del constituyente i a la temperatura T.

La entalpía libre total de una solución A(X<sub>A</sub>)B(X<sub>B</sub>) puede expresarse como:

$$G(T,X) = X_A [\mu_A^0 + RT \ln a_A(T)] + X_B [\mu_B^0 + RT \ln a_B(T)]$$

Substituyendo por la expresión de la actividad y reagrupando nos queda finalmente:

$$G(T,X) = X_A \mu_A^0 + X_B \mu_B^0 + RT[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B] + RT[X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B]$$

En esta expresión podemos distinguir tres términos:

-  $X_A \mu_A^0 + X_B \mu_B^0$  corresponde a la energía libre de Gibbs de una mezcla mecánica de los dos componentes A y B.

$$G^{\text{mez}} = X_A G_A^0 + X_B G_B^0$$

Esta es la ecuación de la recta que une  $\mu_A^0$  y  $\mu_B^0$  en la figura A.3.

-  $RT[X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$  corresponde a la energía libre de Gibbs de una solución ideal y es la curva  $G^{\text{id}}$  de la misma figura.

- Por último, el término  $RT[X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B]$  corresponde a la entalpía libre adicional de las soluciones no ideales, en las que  $\gamma_A$  y  $\gamma_B$  son  $\neq 1$ . Se denomina energía libre de exceso ( $G^E$ ) y corresponde al segmento bc de la figura anterior.

La entalpía libre de una solución real puede expresarse como:

$$G^{\text{real}} = G^{\text{mez}} + G^{\text{id}} + G^E$$

Esta  $G^E$  es nula cuando  $X=0$  ó  $X=1$ , y se puede expresar de diversas formas analíticas, con diferentes funciones polinomiales dependientes de  $X$  y  $T$ . La expresión que retendremos es la denominada de Redlich-Kister, que es la utilizada en el cálculo de diagramas por el método propuesto por el prof. Oonk:

$$G^E(X,T) = X(1-X) \sum \{\Delta G_i(T) (1-2X)^{i-1}\}$$

donde  $\Delta G_i(T) = \Delta H_i - T\Delta S_i$ , siendo  $\Delta H_i$  y  $\Delta S_i$  los coeficientes de las expresiones de Redlich-Kister de las entalpías y entropías de exceso:

$$\begin{aligned} \Delta H^E(X) &= X(1-X) \sum \Delta H_i (1-2X)^{i-1} \\ \Delta S^E(X) &= X(1-X) \sum \Delta S_i (1-2X)^{i-1} \end{aligned}$$

La función de la entalpía de exceso puede expresarse como:

$$\begin{aligned} G^E(X,T) &= \Delta H^E(X) - T\Delta S^E(X) \\ G^E(X,T) &= X(1-X) \sum (\Delta H_i - T\Delta S_i) (1-2X)^{i-1} \end{aligned}$$

En una solución ideal donde  $\gamma_A = \gamma_B = 1$ ,  $G^E = 0$ , y  $\Delta H_i = \Delta S_i$  para todo  $i$ . En el caso general de una solución real,  $G^E \neq 0$ , y por tanto  $\Delta H_i$  y  $\Delta S_i$  toman valores no nulos para algún  $i$ .

Hay un caso particular de solución real, denominada solución regular, en la que  $\Delta S_i$  es  $\approx 0$  para todo  $i$ , y la  $G^E$  queda expresada sólo con el término entálpico:

$$G^E(X,T) = X(1-X) \Sigma \Delta H_i (1-2X)^{i-1}$$

La energía libre ( $\Delta G$ ) de una solución puede expresarse de forma general:

$$\Delta G = \Delta G_{(\text{mezcla})} + \Delta G_{(\text{solución})}$$

en la que  $\Delta G_{(\text{solución})}$  engloba el término "ideal" y el término de exceso, y se denomina energía libre de formación de la solución.

Recordemos que al iniciar este párrafo, hemos definido como condición de estabilidad de una solución, que  $\partial^2 G / \partial X^2 > 0$ , es decir que  $\Delta G$  sea mínima, lo que implica que  $\Delta G < \Delta G_{(\text{mezcla})}$ . Para que la solución sea estable en todo el margen de composición,  $\Delta G_{(\text{solución})} < 0$  para todo  $X$ . Estas condiciones nos llevan a tener una curva de  $\Delta G$  situada siempre por debajo de  $\Delta G_{(\text{mezcla})}$  y que no presenta ninguna inflexión (figura A.3)

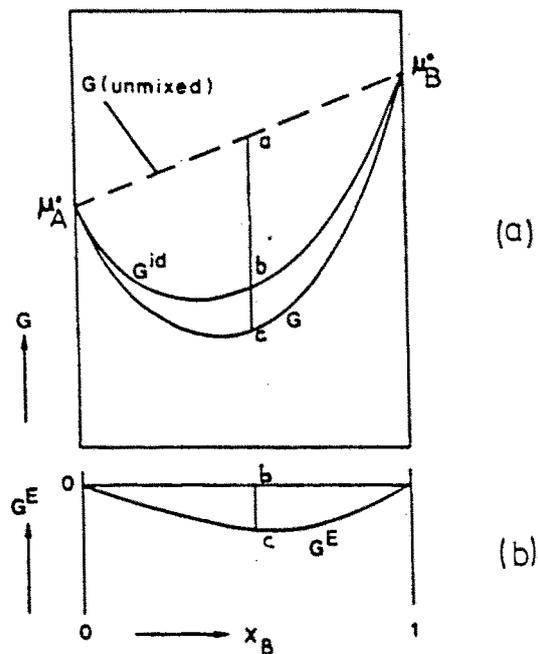


FIGURA A.3: Entalpía libre de una solución binaria A( $X_A$ )B( $X_B$ ).

### 3- VARIACION DE LA ENTALPIA LIBRE Y TIPOS DE DIAGRAMAS DE FASES

En este apartado, describiremos cómo se obtienen los cinco tipos de diagramas de fases binarios definidos por Roozeboom, a partir de las curvas de entalpía libre. La presión se considera constante e igual a la atmosférica. Vamos a suponer que los dos componentes son perfectamente miscibles en el estado líquido, mientras que en el sólido, la miscibilidad será continua (en los tipos I,II y III) o parcial (tipos IV y V).

#### Tipo I

Los dos componentes A y B son miscibles en todas proporciones al estado sólido y las temperaturas de solidificación de las soluciones líquidas, están comprendidas entre las temperaturas de fusión de los compuestos de partida.

La variación de G y el diagrama de fases correspondiente, se muestra en la figura A.4.a. En ella podemos observar que para temperaturas superiores a la fusión del compuesto B, la curva de la fase líquida está situada por debajo de la sólida, indicando que para cualquier composición es estable una fase líquida. Para  $T_{II} = T_{FB}$ , las curvas de entalpía libre de las dos fases se intersectan en la abscisa 100%. Para temperaturas comprendidas entre  $T_{III}$  y  $T_{IV}$ , aparecen cristales mixtos, ya que para algunas composiciones  $G_{sólido} < G_{líquido}$ ; la composición de estas fases coexistentes vendrá dada por la tangente común a las dos curvas. Finalmente, para  $T_V = T_{FA}$ , las curvas se intersectan en  $X=0$ , y se produce la cristalización del compuesto A.

#### Tipo II

Cuando la curva de solidificación presenta un máximo (figura A.4.b). A temperaturas superiores a  $T_{FB}$  tenemos el mismo caso que el anterior, sin embargo debido a que la curvatura de la  $G_{sólido}$  es superior a la  $G_{líquido}$ , llega un punto en que se intersectan las dos curvas (en dos puntos), a una temperatura que sigue siendo superior a  $T_{FB}$ .

Las dos tangentes a las dos curvas nos darán las fases sólidas y líquidas que coexisten a un lado y a otro del máximo. Este punto máximo, corresponde a una temperatura en la que la composición del líquido en el momento de la solidificación es la misma que la del sólido.

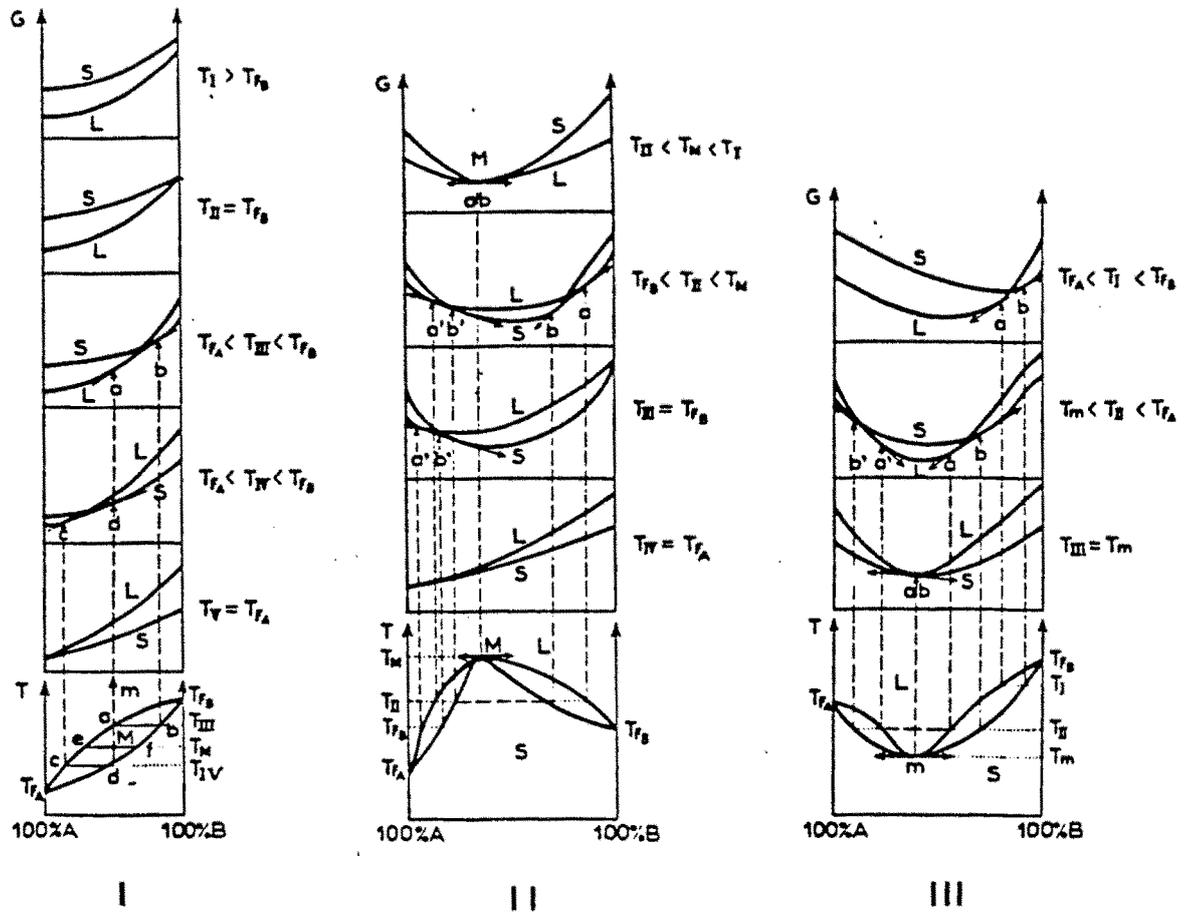


FIGURA A.4: Variación de la entalpía libre y diagramas de fases Roozeboom tipos I, II y III (Según Fried et al, 1965).

### Tipo III

La curva de solidificación presenta un mínimo (figura A.4.c). Es el caso inverso al anterior. Aquí la curvatura de la  $G_{\text{líquido}}$  es superior a la del sólido; el diagrama binario presenta un punto estacionario, en este caso un mínimo, en el que las dos fases tienen la misma composición y se enlazan por una tangente horizontal.

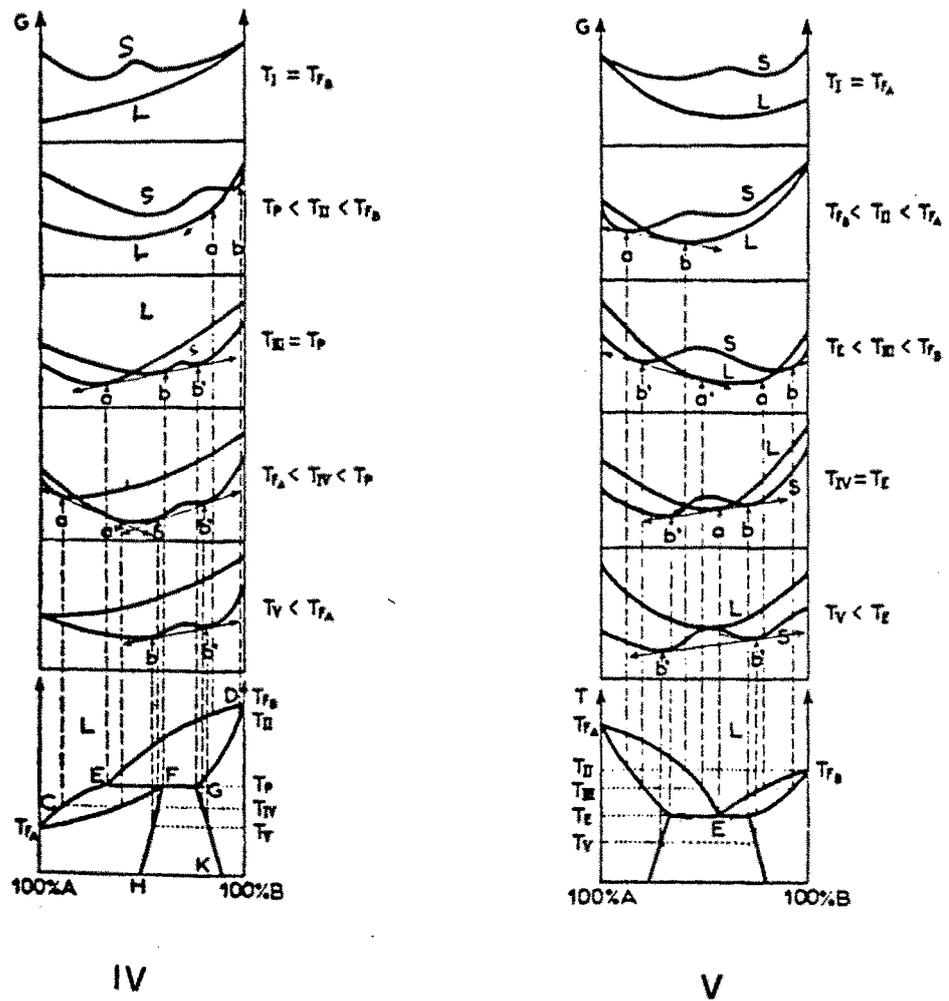


FIGURA A.5: Variación de entalpía libre y diagramas de fases Roozeboom tipos IV y V (según Fried et al, 1965).

#### Tipo IV

El diagrama de fases presenta una invariante peritética. Como podemos observar en la figura A.5.a, la curva de entalpía libre de la fase sólida presenta un máximo, y por lo tanto admite una doble tangente. En la zona de la curva de  $G_{\text{sólido}}$  comprendida entre los dos mínimos,  $\partial^2 G_{\text{sólido}} / \partial X^2$  será  $< 0$ .

A la temperatura  $T_p$ , existe una tangente común entre  $G_{\text{líquido}}$  y  $G_{\text{sólido}}$ , que tiene dos puntos de tangencia en esta última. A esta temperatura, tiene lugar la transición  $S_b + L_a \Leftrightarrow S_b'$ .

A una temperatura inferior,  $T_{III}$ , vemos que por un lado hay coexistencia de una fase líquida con una sólida, y por otro, coexisten dos fases sólidas; las composiciones respectivas vienen dadas siempre por la tangente común.

El origen de este tipo de diagrama, también puede interpretarse como la intersección de un dominio sólido + líquido (tipo I) con un dominio sólido + sólido (o zona de desmezcla).

#### Tipo V

El diagrama de fases presenta una invariante eutéctica (figura A.5.b). La curva  $G_{\text{sólido}}$  presenta también un máximo. La intersección de las curvas  $G_{\text{sólido}}$  y  $G_{\text{líquido}}$ , a una temperatura como  $T_{III}$ , permite establecer dos dobles tangentes. A la temperatura  $T_{IV}$ , correspondiente a la invariante eutéctica, la tangente común proporciona la composición de dos fases sólidas y de una fase líquida intermedia a éstas.

Este tipo de diagrama puede interpretarse como la intersección de un diagrama tipo III, con un dominio de inmiscibilidad al estado sólido.

### 4- CALCULO DE DIAGRAMAS BINARIOS POR EL METODO DEL PROF. OONK

Existen numerosos métodos para calcular diagramas de fases; así por ejemplo, para determinar las curvas de un equilibrio sólido+líquido ideal, pueden utilizarse las ecuaciones de Van Laar, o las relaciones de Schröder-Van Laar para diagramas con invariantes peritecticas y eutécticas. Una descripción detallada de estos métodos se han realizado en trabajos anteriores de nuestro equipo (por ejemplo, Belaaraj, 1985), por lo que aquí nos limitaremos a describir el método que se ha utilizado en este trabajo.

#### 4.1- FORMULACION TERMODINAMICA

Este método se basa en dos particularidades:

- La utilización de una "contribución lineal" de tipo  $F(X) = a + bX$ , siendo  $X$  la composición,  $a$  y  $b$  constantes.

- La noción de "curva de igual energía libre de Gibbs" (EGC).

La propuesta del profesor Oonk (1981) de utilizar una contribución lineal tiene dos finalidades. Por un lado optimizar la precisión en la determinación de  $X_{\text{sol}}$  y  $X_{\text{liq}}$ , y por otro eludir el conocimiento previo de  $\mu_i^0$  de los compuestos puros para calcular las curvas de G.

Sean dos fases en equilibrio, una sólida y otra líquida de un diagrama binario. Hemos visto en el apartado anterior, que conociendo las curvas de G de estas dos fases a diferentes temperaturas, podemos determinar las composiciones de las mismas ( $X_{\text{sólido}}$  y  $X_{\text{líquido}}$ ), a través de la tangente común (figura A.6). Sin embargo, si esta tangente común se hace horizontal, a través de la adición de una función lineal a las curvas de entalpía libre de las dos fases, optimizaremos la precisión en la determinación de  $X_{\text{sólido}}$  y  $X_{\text{líquido}}$ .

Las energías libres de Gibbs de las fases líquida y sólida, tienen la expresión siguiente:

$$G_{\text{liq}}(T,X) = (1-X)\mu_{\text{Aliq}}^0(T) + X\mu_{\text{Bliq}}^0(T) + RT[X\ln X + (1-X)\ln(1-X)] + G_{\text{liq}}^E(T,X) \quad (1)$$

$$G_{\text{sol}}(T,X) = (1-X)\mu_{\text{Asol}}^0(T) + X\mu_{\text{Bsol}}^0(T) + RT[X\ln X + (1-X)\ln(1-X)] + G_{\text{sol}}^E(T,X) \quad (2)$$

donde  $\mu_{\text{Aliq}}^0(T)$  y  $\mu_{\text{Bliq}}^0(T)$  son los potenciales químicos de los compuestos puros en la fase líquida,  $\mu_{\text{Asol}}^0(T)$  y  $\mu_{\text{Bsol}}^0(T)$  para la fase sólida, y X la concentración molar del compuesto B.

La astucia de este método consiste en tomar la función:

$$A_{\text{I}} \cdot X = - [(1-X)\mu_{\text{Aliq}}^0(T) + X\mu_{\text{Bliq}}^0(T)]$$

Añadiéndola a las funciones  $G_{\text{liq}}$  y  $G_{\text{sol}}$  anteriores tenemos:

$$G'_{\text{liq}}(T,X) = RT[X\ln X + (1-X)\ln(1-X)] + G_{\text{liq}}^E(T,X) \quad (3)$$

$$G'_{\text{sol}}(T,X) = (1-X)\Delta\mu_{\text{A}}^0(T) + X\Delta\mu_{\text{B}}^0(T) + RT[X\ln X + (1-X)\ln(1-X)] + G_{\text{sol}}^E(T,X) \quad (4)$$

siendo  $\Delta\mu_{\text{A}}^0 = \mu_{\text{Aliq}}^0 - \mu_{\text{Asol}}^0$  y  $\Delta\mu_{\text{B}}^0 = \mu_{\text{Bliq}}^0 - \mu_{\text{Bsol}}^0$ .

Así sólo es necesario conocer  $\Delta\mu_{\text{A}}^0$  y  $\Delta\mu_{\text{B}}^0$ , que son las variaciones de los potenciales químicos cuando los compuestos A y B pasan del estado sólido al líquido.

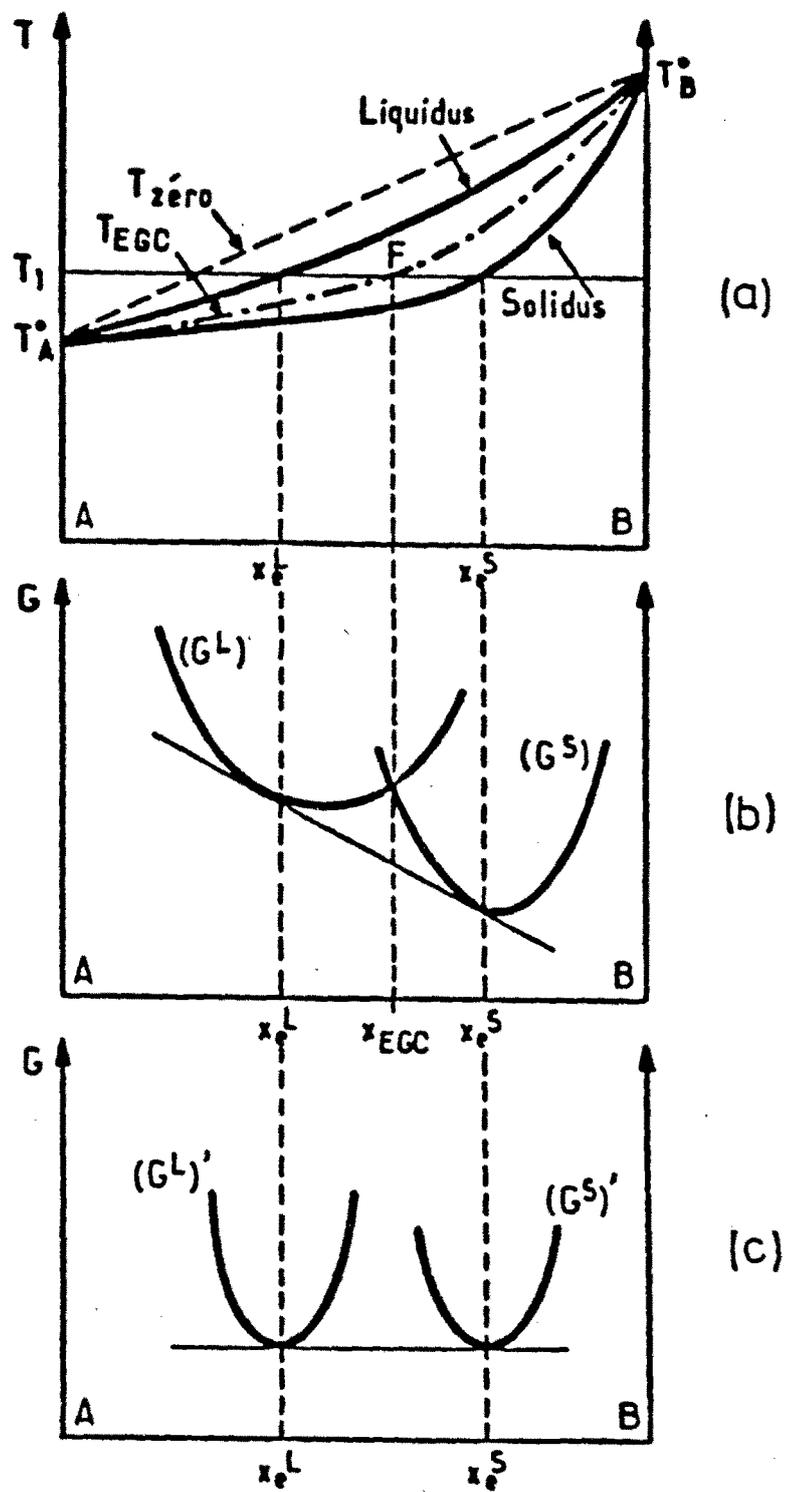


FIGURA A.6: Efecto de la contribución lineal en las funciones de  $G(X)$  y obtención de la EGC.

Podemos escribir la variación de estos potenciales químicos en función de los términos entálpicos y entrópicos. Tomemos por ejemplo el compuesto B:

$$(\Delta\mu^{\circ}_B)_T = (\Delta H^{\circ}_B - T\Delta S^{\circ}_B)_T$$

Para  $T=T^{\circ}_B$ , temperatura de fusión del compuesto B

$$(\Delta\mu^{\circ}_B)_{T^{\circ}_B} = 0 \quad (\Delta S^{\circ}_B = \Delta H^{\circ}_B / T^{\circ}_B)_{T^{\circ}_B}$$

$(\Delta H^{\circ}_B)_{T^{\circ}_B}$  es la entalpía de fusión de este compuesto, y junto a  $T^{\circ}_B$  pueden ser determinados por análisis calorimétricos directos.

Entre  $(\Delta H^{\circ}_B)_{T^{\circ}_B}$  y  $(\Delta H^{\circ}_B)_T$  existe la siguiente relación:

$$(\Delta H^{\circ}_B)_T = \int_{T^{\circ}_B}^T \Delta C_{pB} \cdot dT$$

Suponiendo la variación de calor específico nula entre estas dos temperaturas:

$$(\Delta H^{\circ}_B)_{T^{\circ}_B} \approx (\Delta H^{\circ}_B)_T$$

y para la entropía tendremos

$$(\Delta S^{\circ}_B)_{T^{\circ}_B} \approx (\Delta S^{\circ}_B)_T$$

Para el compuesto A serán válidas las mismas relaciones. Finalmente, podemos escribir la expresión de la variación del potencial químico de un compuesto, a una temperatura T como:

$$(\Delta\mu^{\circ}_B)_T = (\Delta H^{\circ}_B)_{T^{\circ}_B} - T(\Delta S^{\circ}_B)_{T^{\circ}_B}$$

y una forma análoga para el compuesto A. Sólo es necesario conocer la entalpía y temperatura de fusión de los dos compuestos.

La segunda propuesta del prof. Oonk, es la utilización de la curva de igual energía libre de Gibbs (EGC), que corresponde a los puntos de intersección entre las dos curvas de G de las dos fases en equilibrio (figura A.6). En el plano (T,X), esta curva de EGC tiene la propiedad general de estar situada entre las dos curvas de equilibrio (sólidos y líquidos).

En el punto de intersección de estas curvas, se cumple:

$$G_{\text{liq}} = G_{\text{sol}} \quad G_{\text{liq}} - G_{\text{sol}} = 0$$

y por lo tanto utilizando las expresiones anteriores (3) y (4) y considerando  $\Delta C_p = 0$ , podemos escribir:

$$(1-X)\Delta\mu_A^0(T) + X\Delta\mu_B^0(T) + \Delta G^E(T, X) = 0 \quad (5)$$

Evidentemente, la solución de esta ecuación es  $T_{\text{EGC}}$ . Si desarrollamos la ecuación anterior en función de los términos entálpicos y entrópicos:

$$(1-X)(\Delta H_A^\circ - T_{\text{EGC}} \Delta S_A^\circ) + X(\Delta H_B^\circ - T_{\text{EGC}} \Delta S_B^\circ) + \Delta H^E(X) - T_{\text{EGC}} \Delta S^E(X) = 0$$

$$-T_{\text{EGC}}(X)[(1-X)\Delta S_A^\circ + X\Delta S_B^\circ + \Delta S^E(X)] + (1-X)\Delta H_A^\circ + X\Delta H_B^\circ + \Delta H^E(X) = 0$$

$$T_{\text{EGC}}(X) = \frac{(1-X)\Delta H_A^\circ + X\Delta H_B^\circ + \Delta H^E(X)}{[(1-X)\Delta S_A^\circ + X\Delta S_B^\circ + \Delta S^E(X)]}$$

Sin embargo para la interpretación de los diagramas de fases, es más conveniente reemplazar  $\Delta H^E(X) - T_{\text{EGC}} \Delta S^E(X)$  por  $\Delta G_{\text{EGC}}^E(X)$

$$T_{\text{EGC}}(X) = \frac{(1-X)\Delta H_A^\circ + X\Delta H_B^\circ}{(1-X)\Delta S_A^\circ + X\Delta S_B^\circ} + \frac{\Delta G_{\text{EGC}}^E(X)}{(1-X)\Delta S_A^\circ + X\Delta S_B^\circ} \quad (6)$$

El primer miembro de la ecuación (6) se denomina  $T_{\text{cero}}(X)$ , que puede asociarse en el plano (T,X) a la recta que une las temperaturas de fusión de los dos compuestos puros.

La ecuación (4) queda como

$$T_{\text{EGC}}(X) = T_{\text{cero}}(X) + \frac{\Delta G_{\text{EGC}}^E(X)}{(1-X)\Delta S_A^\circ + X\Delta S_B^\circ}$$

A partir de esta relación podemos ver que la variación de entalpía libre de exceso dividida por la entropía de transición de los compuestos de partida, es igual a la diferencia entre la curva de EGC y la línea cero en el plano (T,X).

$$\Delta G_{\text{EGC}}^E(X) = [T_{\text{EGC}} - T_{\text{cero}}][(1-X)\Delta S_A^\circ + X\Delta S_B^\circ] \quad (7)$$

---

#### 4.2- PROCEDIMIENTO DEL CALCULO

El procedimiento práctico del cálculo de los equilibrios bifásicos sólido+líquido, se ha realizado a través del programa LIQFIT, que contiene las relaciones descritas en el apartado anterior. En éste, se introducen los valores de entropías y temperaturas de fusión de los compuestos de partida, y las temperaturas y composiciones del líquidus experimental. El cálculo se inicia con una curva EGC estimada.

A partir de la ecuación (7) el programa calcula  $\Delta G^E$ . Esta energía libre de Gibbs de exceso está formulada con la expresión de Redlich-Kister (8) (ver apartado 2 de este anexo) con el número de parámetros que se desee. En general, el cálculo se inicia tomando sólo dos coeficientes y se aumentan hasta llegar al acuerdo más óptimo. Estos coeficientes, se han tomado independientes de la temperatura.

$$\Delta G^E(X) = X(1-X)\{G_1+G_2(1-2X)\} \quad (8)$$

Si no se conocen las funciones de  $G_{\text{liq}}^E$  ni  $G_{\text{sol}}^E$ , se puede tomar  $G_{\text{liq}}^E=0$ , con lo que  $\Delta G^E(X) = -G_{\text{sol}}^E$ . En todos nuestros cálculos hemos utilizado esta hipótesis.

A partir de esta función de energía libre de Gibbs de exceso y las propiedades termodinámicas de los compuestos de partida, el programa calcula un diagrama teórico. El líquidus calculado se compara con el experimental. Y se inicia un nuevo ciclo de cálculo cambiando la EGC en la dirección en la cual la diferencia entre el líquidus calculado y experimental disminuya.

Este procedimiento continúa hasta que se obtiene el mejor acuerdo posible entre las dos curvas del líquidus.

Finalmente, con los datos termodinámicos obtenidos con el programa LIQFIT, se ha utilizado el programa PROPHASE para efectuar el cálculo del diagrama teórico, en el cual también pueden introducirse los datos experimentales, para realizar una comparación más directa. Este programa permite calcular también diagramas con invariantes peritecticas y eutecticas, así como diagramas que presentan un compuesto estequiométrico.

---

**BIBLIOGRAFIA**

- ADAMS, B.M. and EKEJIUBA, I.O.C.  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 (1981) 851.
- AFMAIL.  
Programa de ajuste de parámetros cristalinos; Bordeaux.
- ALCOBE, X.  
Tesis de Licenciatura. Universitat de Barcelona (1986).
- AMOROS, J.L.  
Bol. R. Soc. Hist. Nat. (G) 57 (1959) 5.
- AMOROS, J.L.  
"La gran aventura del cristal"  
Ed. Universidad Complutense de Madrid (1978) 197.
- BECHET, B. et REINISCH, L.  
J. Chim Phys. 11-12 (1965) 1427.
- BECK, K. and EBBINGHAUS, K.  
Ber 39 (1906) 3870.
- BEDFORD, R.E.; DURIEUX, M.; MUIJLWIJK, R. and BARKER, G.R.  
Metrología 5 (1975) 695.
- BELAARAJ, A.  
Tesis Doctoral, Bordeaux (1985)
- BELLOWS, J.C. et PRASAD, P.N.  
J. Chem. Phys. 66 2 (1977) 625.
- BELLOWS, J.C.; PRASAD, P.N.; MONBEY, E.M. and KOPELMAN, R.  
Chem. Phys. Let. 54 (1978) 349.
- BENNOUNI, M.  
Tesis Doctoral, Bourdeaux (1987).
- BEUDANT, F.S.  
Annales des Mines ou Recueil de mémoires sur l'exploitation des Minér. 2  
(1817) 3.
- BEUDANT, F.S.  
Ann. Chem. Phys. 8 (1818) 5.

- 
- BEUDANT, F.S.  
Ann. Chim. Phys. 14 (1820) 172.
  - BEZZI, S. e CROATTO, U.  
Gazz. Chim. Ital. 72 (1942) 318.
  - BIOT, M.  
C. R. Acad. Sciences (1844) 720.
  - BODLÄNDER, M.  
Zeitschrift F. Kryst. 9 (1860) 309.
  - BOERSMA, S.L.  
J. Am. Ceram. Chem. 38 (1955) 281.
  - BOLLWSTRA, J.A. and OONK, H.A.J.  
Calphad 6 (1982) 11.
  - BONPUNT, L.; HAGET, Y.; DAUTAN, A. y CUEVAS-DIARTE, M.A.  
(1990) en prensa.
  - BRASSEUR, H.  
"Cristallographie" Cap 15, Liège (1968).
  - BRITTON, L.  
Acta Crys. B32 (1976) 976.
  - BRUNI, G.  
Gaz. Chim. Ital. 30 II (1900) 127.
  - BRUNI, G. e GORNI, F.  
Gazz. Chim. Ital. 30 (1900) 127.
  - CALVET, T.  
Tesis de Licenciatura. Universitat de Barcelona (1985).
  - CALVET, T.; TAULER, E.; CUEVAS-DIARTE, M.A.; HOUSTY, J.R.;  
HAGET, Y.; MONDIEIG, D. y VAN MILTENBURG, J.C.  
(1990) en prensa.
  - CHANH, N.B.; HAGET, Y. and BORILLARD, Y.  
Acta Cryst. B28 (1972) 3400.
  - CHANH, N.B.; HAGET, Y.; MERESSE, A. and HOUSTY, J.  
Cryst. Liq. Cryst. 45 (1978) 307.
  - CHANH, N.B.; HAGET, Y.; MAIGA, A. and MERESSE, A.  
J. Therm. Anal. 30 (1985) 215.

- 
- CHANH, N.B.; CLASTRE, J.; GAULTIER, J.; HAGET, Y. and MARESSE, A.  
J. Appl. Cryst. 21 (1988) 10.
  - CHEVREUL, M.E.  
"Recherches Chimiques sur les corps gras" Paris (1889)
  - COURCHINOX, R.; CHANH, N.B.; HAGET, I.; TAULER, E; and CUEVAS-DIARTE, M.A.  
Thermochimica Acta 128 (1988) 45.
  - COURCHINOX, R.  
Tesis Doctoral, Bordeaux (1988).
  - COURCHINOX, R.; CHANH, N.B., HAGET, Y.; CALVET, T.; ESTOP, E. et CUEVAS-DIARTE, M.A.  
J. Chim. Phys. 86 3 (1989) 561.
  - C.R. de la 15<sup>ème</sup> Conférence générale des Poids et Mesures et Comité consultatif de Thermométrie, 10<sup>èmes</sup> session, (1975).
  - CROATTO, U. e BEZZI, S.  
Gazz. Chim. Ital. 79 (1949) 240.
  - CROATTO, U.; BEZZI, S. and BUA, E.  
Acta Cryst. 5 (1952) 825.
  - CRUICKSHANK, D.W.J.  
Acta Cryst. 10 (1957) 504.
  - DEFFET, L.  
Bull. Soc. Chim. Belg. 10 (1940) 223.
  - DEFORM.  
Programa para calcular el tensor de deformación composicional  
By Filhol, A.; Lajzerowicz, J. and Thomas, M.; Unpublished Software (1987)
  - DELAFOSSE, M.  
C. R. Acad Sciences Paris (1851) 535.
  - DELAFOSSE, M.  
"Traité de Mineralogie" (1858).
  - EFRENOV, N.N.  
Zh. Russ. Fiz. Khim. Ora. 45 (1913) 348.
  - EM-PAINT  
Par DAUTANT, A. Programa para calcular  $\epsilon_m$ . Bordeaux (1989).

- 
- FATU, D.  
Therm. Acta 92 (1985) 509.
  - FIGUIERE, P.; GHELLENSTEIN, N. and SZWARC, H.  
High Temp. High Press. 6 (1974) 61.
  - FIGUIERE, P.; CHELFENSTEIN, M. and SZWARC, H.  
High Temp. High Press. 6 61 (1974).
  - FONT-ALTABA, M.  
Mem. Real Acad. Cien. y Art. 45 7 (1982) 40.
  - FRASSON, E.; GARBUGLIO, C. and BEZZI, S.  
Acta Cryst. 12 (1959) 126.
  - FRIED, F. et REINISCH, L.  
J. Chim. Phys. 11-12 (1966) 1587.
  - FRIEDEL, G.  
"Leçons de Cristallographie" Paris (1926) 539.
  - FUKU, T.  
J. Phys. Soc. Jpn. 16 (1961) 266.
  - GANGULY, S.; FERNANDES, J.R.; BAHADUR, D. and RAO, C.N.R.  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 75 (1979) 923.
  - GHELLENSTEIN, M. and SZWARC, H.  
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 14 (1971) 283.
  - GIBBS, J.W.  
Trans. Connecticut Academy (1873-1878).
  - GOSSNER, J.  
Zeitschrift F Kryst. 43 (1907) 130.
  - HAMAN, S.D.  
High Temp. High Press. 8 (1976) 317.
  - HENDRICKS, S.B.  
Z. Cryst. 84 (1933) 85.
  - HOUSTY, J. et CLASTRE, J.  
Acta Cryst 10 (1957) 695.
  - GROTH, P.  
Poggendorf Ann. 141 (1870) 31.

- 
- HAGET, Y.; HOUSTY, J.R.; MAIGA, A.; BONPUNT, L.; CHANH, N.B.; CUEVAS-DIARTE, M.A. et ESTOP, E.  
J. Chim. Phys. 81 3 (1984) 197.
  - HAGET, Y.; COURCHINOX, R.; HOUSTY, J.R.; CHANH, N.B.; CUEVAS-DIARTE, M.A.; TAULER, E.; CALVET, T. and ESTOP, E.  
Calorim. Anal. Therm. XVIII (1987) 255.
  - HAGET, Y.; BONPUNT, L.; CUEVAS-DIARTE, M.A. and OONK, H.A.J.  
"Syncrystallization and the concept of isomorphism. Disorder in molecular solids".  
Garchy, France (1989).
  - HATEM, G.  
J. Chim. Phys. 83 3 (1986) 197.
  - HAÛY, M.  
Ann. Chim. Phys. 14 (1820) 305.
  - HERBETTE, M.J.  
R. C. Acad. Science Paris (1905) 1649.
  - ICTA.  
J. Therm. Anal. (1975) 695.
  - KITAIGORODSKII, A.I.  
Soviet. Phys. Cryst. 2 4 (1957) 454.
  - KITAIGORODSKII, A.I.  
Org. Chem. Cryst. Phys. Consultants bureau, New York (1961).
  - KITAIGORODSKII, A.I. ; MNYUKH, YU.V. and ASADOV, YU. G.  
J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 463.
  - KITAIGORODSKII, A.I.  
"Molecular Crystals and Molecules" Academic Press, London (1973).
  - KITAIGORODSKII, A.I.  
"Mixed Crystals" Springer Verlag, Berlin (1984).
  - KLIMUSHERA, G.V.; RUDCHIK, A.T. and YARENKO, R.V.  
Opt. Spectrsk. 36 (1974) 405.
  - KLUG, A.  
Nature 25 160 (1947) 570.
  - KLIMUSHERA, G.V. and ZAGAINORA, L.I.  
Chem. Phys. 26 (1977) 251.

- 
- KONDILENKO, I.I., KOROTKOV, P.A.; LITVINOV, G.S.  
Opt. Spectro. URSS 32 (1972) 35.
  - KORSHUNOV, A.V. and TUSTANAVSKAJA, E.K.  
Materialy Konf. (1967) 64.
  - KÜSTER, F.  
Z. Phys. Chem. 50 (1905) 66.
  - KRAFTCHENKO, V.M. and PASTACHOVA, I.C.  
J. Chim. Ukr. 24 (1958) 168.
  - LABRADOR, M.  
Tesis de Licenciatura. Universitat de Barcelona (1985).
  - LABRADOR, M.; CALVET, T.; TAULER, E.; CUEVAS-DIARTE, M.A. et H-  
GET, Y.  
J. Chim. Phys. 84 7-8 (1987) 951.
  - LASZLO, De  
Proc. Roy. Soc. A 146 (1934) 690.
  - LAURENT, M.A.  
C. R. Acad. Sciences Paris (1841) 876.
  - LE CALVE, N.; PARKENT, S. and PASQUIER, B.  
J. Raman Spectrosc. 2 (1974) 431.
  - LAURENT, M.A.  
C. R. Acad. Sciences Paris (1845) 357.
  - LEBLANC, C.  
Bull. Soc. Philomatique de Paris (1801) 11.
  - LIQFIT.  
By JACOBS, M.H.G. and OONK, H.A.J. Computer program for the thermodynamics  
assessment of vapours, liquids and solidus curves in TX phase diagrams. Utrecht  
(1987).
  - MAÏGA, A.  
Tesis Doctoral, Bordeaux (1985).
  - MARTI, E.E.  
Termochimica Acta 5 (1972) 173.
  - MACKENZIE, R.C.  
Anal. Proc. 17 6 (1980) 217.

- 
- MELHADO, E.M.  
" Mitscherlitch's Discovery of isomorphisme"  
University of California (1980) 87.
  - MERESSE, A.; CHANH, N.B.; HOUSTY, J.R. and HAGET, Y.  
J. Phys. Chem. Solids. 47 11 (1986) 1019.
  - MITSCHERLICH, E.  
Ann. Chim. Phys. 14 (1820) 172.
  - MITSCHERLICH, E.  
Ann. Chim. Phys. 19 (1821) 350.
  - MITSCHERLICH, E.  
Ann. Chim. Phys. 38 (1828) 54.
  - MONDIEIG, D.  
Tesis Doctoral, Bordeaux (1988).
  - MONDIEIG, D.; HOUSTY, J.R.; HAGET, Y.; TAULER, E.; CALVET, T. et  
CUEVAS-DIARTE, M.A.  
XXI<sup>ème</sup> J.C.A.T., Mai 1990, Clermont-Ferrand.
  - NAGORNOW, N.N.  
Z. Phys. Chem. 75 (1911) 578.
  - NIGAM, R.K. and DHILLON, M.S.  
Indian J. Chem. 8 (1970) 614.
  - OONK, H.A.J.  
"Phase Theory"  
Elsevier Scien. Publi. Company (1981).
  - ORCEL, J.  
Bull. Soc. Franc. Miner. (1844) 276.
  - PALERMO, E.F. and CHIN J.  
Thermochimica Acta 14 (1976) 1.
  - PASQUIER, J.P.; BOUGEARD, D.; LE CALVE, N et ROMANIN, R.  
Mol. Cryst. Liq. Bol. 32 (1976) 17.
  - PASTEUR, M.L.  
Ann. Chim. Phys. (1848) 294.
  - PASTEUR, M.L.  
C. R. Acad. Sciences Paris (1848) 442.

- 
- PATERNÒ, E.  
Gazzetta Chimica Italiana 25 (1895) 411.
  - PAWLEWSKI, BR.  
Ber. Deutsch. Chem. Gess. 30 (1897) 2805.
  - PERSTSIN, A.J.; IVANOV, YU. P. and KITAIGORODSKII, A. I.  
Acta Cryst. A37 (1981) 808.
  - PIES, W. and WEISS, A.  
Zeits für Phys. Chem. Vene Folge Bd 127 (1981) 147.
  - PRASAD, P.N. and STEVENS, D.  
J. Chem. Phys. Bol. 66 22 (1977) 862.
  - PRASAD, P.N. and VON SMITH.  
J. Chem. Phys. Bol. 71 11 (1979) 4646.
  - PROPHASE.  
By DUIJNEVELDT, J.S.; BAAS, F.S.A. and OONK; Program for the calculation of binary TX - Phase diagrams. Utrecht (1988).
  - RADOMSKI, R. and RADOMSKA, M.  
J. Therm. Anal. 24 (1982) 101.
  - RADOMSKY, R.  
J. of Crystal growth, 65, (1983) 509.
  - RETGERS, J.W.  
Ann. Ecole Polytechnique de Delft 5 (1899) 143.
  - REYNOLDS, P.A.; KJEMS, J.K. and WHITE, J.W.  
J. Chem. Phys. 56 (1972) 2928.
  - REYNOLDS, P.A.; KJEMS, J.K. and WHITE, J.W.  
J. Chem. Phys. 60 (1974) 824.
  - ROMÉ De LISLE.  
Cristallographie 1 (1783) 379.
  - ROOZEBOOM, H.W.B.  
Zeitschr. f. Phys. Chemie 8 (1891).
  - ROOZEBOOM, H.W.B.  
Zeitschr. f. Phys. Chemie 28 (1899) 494.
  - ROLLET, A.P. et BOUAZIZ, R.  
"L'analyse thermique", Gauthier-Villars, Paris (1972).

- 
- SCHUSTER, M.  
Tschermak's Mineral. Mittheilungen 3 (1880) 117.
  - SENARMONT, M.H.  
Ann. Chim. Phys 33 (1951) 391-437.
  - SETARAM.  
Software Package Release 1.0.  
By BLOEMENDAL, J.; VAN GENDEREN, A.C.G. and VAN MILTENBURG, J.C.  
Utrecht (1987).
  - SMITS, A  
"Théorie de l'allotropie" Paris (1923).
  - TAMMANN, C.  
Z. Anorg. Chem. 7 (1903) 303.
  - TAMMANN, C.  
Z. Anorg. Chem. 45 (1905) 24.
  - TIMMERMANS, I.  
"Les solutions concentrées" Massons, Paris (1936).
  - TUTTON, A.  
"Crystalline Structure and Chemical Constitution" London (1910).
  - VAN DUIJNEVELDT, J.S.; CHANN, N.B. and OONK, H.A.J.  
Calphad 13 (1989) 79.
  - VAN'T HOFF, J.H.  
Leçons de Chim. Phys. (1898) 26.
  - VEGARD, L. Von and SCHJEDERVP, H.  
Phys. Zeit. 5 (1917) 93.
  - VEGARD, L. Von.  
Phys. 5 (1921) 17.
  - VENSTELL, H.  
"Théorie des Probabilités" MIR, Paris (1973).
  - VIENNOT, J.P. et DUMAS, G.G.  
C.R. Acad. Sc. Paris 270 (1970) 794.
  - VOL.  
Par ALLEAU ME et COMBERTON; Programa para calcular el volumen molecular y  $\epsilon_t$ . Bordeaux.

- WALLERANT, F.  
"Déformation descorps cristallisés groupements. Polymorphisme-isomorphisme"  
Paris (1909) 329.
- WEIGEL, A.; BEGUENSI, T.; GARNIER, P. et BEARS, J.F.  
J. Sol. State Chem. 23 (1978) 241.
- WEISS, A.  
J. Mol. Struct. 83 (1982) 181.
- WHEELER, G.L. and COLSON, S.D.  
Acta Cryst. B31 (1975) 911.
- WHEELER, G.L. and COLSON, S.D.  
J. Phys. Chem. 65 (1976) 695.
- WILLIAMS, D.E.  
Acta Cryst A25 (1969) 464.
- WIROUBOFF, G.  
Bull Soc. Franc. Mineralogie 9 (1886) 102.
- WRIGHT, D.J.  
"Molecular Crystals"  
Cambridge University Press. (1987).
- WULF, F.  
Zeitschr. f. Krist 42 (1906) 558.