

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA**

*Departament de Física i Enginyeria Nuclear*

**ALEACIONES MOLECULARES  
BINARIAS EN FASE PLÁSTICA.  
ESTUDIO TERMODINÁMICO GLOBAL  
EN ALGUNOS DERIVADOS DEL  
NEOPENTANO.**

Autor: Josep Salud Puig

Barcelona, gener de 1999

## **PARTE D: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES**

La última parte de esta memoria está dedicada a tres aspectos. Por un lado, a efectuar una descripción termodinámica global de las fases orientacionalmente desordenadas de los sistemas binarios cuyos componentes pertenecen a las series **I**, **II** y **III**, en términos de la denominada teoría de compensación entalpía-entropía.

Por otro, a establecer el papel que juegan los factores exotermodinámicos (fundamentalmente los debidos a las diferencias en tamaño y forma de las moléculas y a la interacción intermolecular) en las propiedades termodinámicas de exceso de las fases previas a la fusión para sistemas binarios de diversa índole, en términos de la teoría UBP (capítulo I).

Finalmente, se dedica el último capítulo a la exposición de las conclusiones más relevantes obtenidas en la realización de esta memoria.



## CAPÍTULO XII

### DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA GLOBAL DE LAS FASES ORIENTACIONALMENTE DESORDENADAS DE SISTEMAS BINARIOS CUYOS COMPONENTES SON DERIVADOS DEL NEOPENTANO

Hasta aquí se han presentado los diagramas de fase experimentales de los sistemas binarios cuyas aleaciones están constituidas por componentes pertenecientes a las series I, II y III, así como su análisis termodinámico. Todos estos componentes constituyen un conjunto de sustancias químicamente coherentes, así que el siguiente objetivo es efectuar una descripción de parámetros termodinámicos (de exceso) y/o exotermodinámicos que caractericen dichas aleaciones en su fase orientacionalmente desordenada (ODIC), con el fin de buscar posibles correlaciones entre los mismos que reflejen un comportamiento global (como puede ser, por ejemplo, la influencia de la forma y tamaño de sus moléculas constituyentes, el tipo de interacciones que presentan entre ellas, el grado de desorden orientacional, etc.). Un análisis similar se puede efectuar para otras aleaciones de sistemas binarios cuyos componentes pertenecen a otro conjunto (u otros conjuntos) de sustancias químicamente coherentes y de todo ello pueden surgir interesantes conclusiones, tanto sobre los mecanismos que gobiernan la estructura cristalina de dichas aleaciones (aspecto microscópico) como sobre su estabilidad (aspecto macroscópico). Además, un estudio de estas características ofrece la oportunidad de obtener relaciones empíricas interesantes entre ambos tipos de parámetros. Ha sido precisamente en el seno del REALM donde, en el marco de una investigación sistemática sobre cristales moleculares, se han realizado estudios análogos para aleaciones de sistemas binarios, en su fase previa a la fusión, y cuyos componentes pertenecen a otros conjuntos de sustancias químicamente coherentes (1-3).

Recientemente Oonk et al. (3) han propuesto la denominación de *familia perfecta de aleaciones (binarias)* para un grupo de aleaciones de sistemas binarios en una fase determinada y cuyos componentes son miembros de un conjunto de sustancias químicamente coherentes, dentro de las cuales las características estructurales (grupo de espacio, distribución de las unidades estructurales, grado de desorden orientacional, etc.) son similares, la naturaleza de las interacciones virtualmente la misma y con una

temperatura de compensación entalpía-entropía uniforme. De acuerdo con Oonk et al (3), todas estas características las cumplen tres grupos o familias de aleaciones en su fase previa a la fusión: las aleaciones en su fase rotatoria I de los sistemas binarios cuyos componentes pertenecen al conjunto de los n-alcenos (desde  $C_{11}H_{24}$  hasta  $C_{26}H_{54}$ ), las de los sistemas binarios cuyos componentes son derivados paradihalobenzénicos y las de los sistemas binarios cuyos componentes son haluros alcalinos.

Para cada una de estas familias perfectas de aleaciones binarias en una fase determinada, las correlaciones exotermodinámicas, es decir, las correlaciones entre las propiedades termodinámicas y las propiedades no termodinámicas adecuadas, comportan una evolución única que puede ser cuantificada mediante una expresión matemática que relaciona ambos tipos de magnitudes.

En cambio, si la familia no es perfecta, no es habitualmente posible una única correlación exotermodinámica, sino que se pueden establecer diferentes correlaciones que dan lugar a la existencia de diferentes subfamilias dentro del conjunto global.

La exposición que aquí se va a realizar pretende ser una pequeña contribución a dicho estudio, aportando los resultados obtenidos sobre las aleaciones de los sistemas binarios, en su fase ODIC, cuyos componentes pertenecen a las series I, II y III, así como efectuar un estudio comparativo de estos resultados con los obtenidos para las aleaciones de los sistemas binarios a los que anteriormente se ha hecho mención, con la intención de buscar correlaciones entre las magnitudes relevantes que las caracterizan y disponer así de una visión global de la situación.

Para la realización de este objetivo es necesario, por un lado, la utilización de toda la información experimental (calorimétrica y cristalográfica) así como teórica (análisis termodinámico) obtenida, relativa a las aleaciones. Por otro lado, la búsqueda de correlaciones termodinámicas (entre las funciones de exceso) se va a realizar en base a la denominada *teoría de compensación entalpía-entropía*, mientras que las de tipo exotermodinámico se va a realizar en base al modelo UBP.

Puesto que toda la información tanto experimental como teórica relativa a las aleaciones de los sistemas cuyos componentes pertenecen a las series I, II y III, así como el modelo UBP ya han sido tratados en capítulos precedentes de esta memoria, a continuación se expondrán las ideas fundamentales de la teoría de compensación entalpía-entropía y seguidamente los resultados y conclusiones obtenidos.

## XII.1. Teoría de compensación entalpía-entropía

Existe una amplia variedad de eventos, tales como procesos dinámicos de catálisis heterogénea (4-5), de difusión en metales (6-7), de conductividad en semiconductores amorfos (8), o procesos de equilibrio en sistemas multicomponentes, tales como el intercambio iónico (9-10) y los equilibrios de fases (3,11), en los cuales las variaciones de entalpía y entropía que los acompañan,  $\Delta H$  y  $\Delta S$ , respectivamente, son susceptibles de ser determinados. El cociente  $\Delta H/\Delta S$  tiene unidades de temperatura y se le denomina *temperatura de compensación*,  $T_c$  (9):

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \text{[XII.1]}$$

$T_c$  representa la temperatura a la cual la variación de la energía de Gibbs,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , asociada a dicho evento se anula (de aquí el término *compensación*). En el caso más simple en que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no dependen de la temperatura, al menos en el intervalo de estudio del evento,  $T_c$  es un valor numérico. Si dicho valor es el mismo para un conjunto de sistemas miembros de un grupo con características similares, en este caso a dicho grupo se le denomina *clase*. En cambio, si  $\Delta H$  y  $\Delta S$  dependen de la temperatura, entonces  $T_c$  también depende de la temperatura. En esta situación,  $T_c$  no se puede interpretar como una temperatura característica y, de acuerdo con la teoría de compensación, una clase viene representada no por la misma temperatura de compensación, sino por la misma función  $T_c(T)$ .

El evento al que se aplicará aquí la teoría de compensación es, dentro del contexto del equilibrio de fases en sistemas multicomponentes, la formación, con respecto a la idealidad, de aleaciones binarias cuyos componentes pertenecen a grupos de sustancias, en principio, químicamente coherentes. Más concretamente, el estudio que aquí se presenta se refiere a la formación, a presión atmosférica, de las aleaciones en su fase ODIC de los sistemas binarios cuyos componentes pertenecen al conjunto de los derivados de  $I_0$ . Tal y como ya se ha comentado en la parte introductoria de este capítulo, estudios similares han sido realizados para las aleaciones en su fase rotatoria I de los sistemas binarios cuyos componentes pertenecen al conjunto de los n-alcanos (3,12) y para las aleaciones en su fase previa a la fusión de los sistemas binarios cuyos componentes pertenecen al conjunto de los haluros alcalinos (13) y al conjunto de los

derivados paradihalosustituidos del benceno (14,15). Por lo tanto, en el caso a tratar en esta memoria,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son:

$$\Delta H = H^E(T, X) \quad [\text{XII.2}]$$

$$\Delta S = S^E(T, X) \quad [\text{XII.3}]$$

en donde  $T$  es la temperatura,  $X$  la fracción molar del segundo componente de la aleación  $A_{1-X}B_X$  y el superíndice  $E$  se refiere a la magnitud de exceso de la fase considerada. En estas condiciones, la variación de la energía de Gibbs asociada al evento objeto de estudio es la energía de Gibbs de exceso de la aleación de composición molar  $X$  a la temperatura  $T$ , que viene dada por:

$$G^E(T, X) = H^E(T, X) - T S^E(T, X) \quad [\text{XII.4}]$$

De acuerdo con Boots y Bokx (9), cuando la teoría de compensación se toma en su forma más simple, es decir,  $H^E$  y  $S^E$  independientes de  $T$ , la energía de Gibbs de exceso de las aleaciones (en la fase considerada) se puede expresar como producto de dos factores, uno de los cuales es dependiente de la temperatura e independiente de cada miembro de la clase (sistema binario),  $g(T)$ , al que se denomina *factor de clase*, y el otro,  $f(G_i, X)$ , que es independiente de la temperatura y dependiente del miembro de la clase, denominado *factor del sistema* (aquí  $X$  representa la parte de este factor que depende de la composición de las aleaciones de cada sistema y  $G_i$  representa un parámetro o parámetros característicos de cada sistema desde el punto de vista de la función de Gibbs de exceso). De esta manera, la energía de Gibbs de exceso correspondiente a una aleación de un sistema binario en una fase determinada se puede escribir como:

$$G^E(T, X) = g(T) \cdot f(G_i, X) \quad [\text{XII.5}]$$

Una forma apropiada para el factor de clase, teniendo en cuenta que la energía de Gibbs de exceso se ha de anular a la temperatura  $T = T_c$ , es:

$$g(T) = 1 - \frac{T}{T_c} \quad [\text{XII.6}]$$

En lo que al factor del sistema se refiere, teniendo en cuenta que para la función de Gibbs de exceso los factores físicos más relevantes son su magnitud y su asimetría, la expresión utilizada será:

$$f(G_i, X) = (1-X)G_1[1+G_2(1-2X)] \quad [\text{XII.7}]$$

donde  $G_1$  es el parámetro que representa su magnitud y  $G_2$  el que representa la asimetría.

## XII.2. Análisis de datos y metodología

El tratamiento que, en términos de la teoría de compensación, se va a realizar de cara a una descripción termodinámica global de las aleaciones en su fase ODIC de los sistemas binarios cuyos componentes pertenecen al conjunto de los derivados de  $I_0$ , necesita de los datos relativos a las magnitudes termodinámicas de exceso para dichas aleaciones. Estos datos tienen una doble procedencia. Por un lado, el análisis térmico proporciona una estimación de la diferencia entre las entalpías de exceso de la fase líquida y la fase ODIC en función de la concentración (en forma polinómica de Redlich-Kister),  $\Delta H^E(X) = H^{E,\text{liq}}(X) - H^{E,\text{ODIC}}(X)$  y la difracción de rayos X permite confirmar la presencia de las aleaciones en fase ODIC, así como la obtención de la evolución de los parámetros de sus redes cristalinas en todo el rango de concentración. Por otro, el análisis termodinámico, realizado mediante los programas WINIFIT (15) o LIQFIT (16), utilizando el concepto de la EGC (capítulo VII), proporciona la diferencia entre las energías de Gibbs de exceso de la fase líquida y de la fase ODIC de las aleaciones a la temperatura correspondiente a la EGC a la composición equimolar,  $T_m$  ( $T_m = T_{\text{EGC}}(X=0.5)$ ). Con todos estos datos se está en condiciones de calcular  $\Delta S^E(X)$ :



$$\Delta S^E(X = 0.5) = \frac{\Delta H^E(X = 0.5) - \Delta G^E(T_m, X = 0.5)}{T_m} \quad [\text{XII.8}]$$

Tal y como ya se ha comentado, para obtener las funciones termodinámicas de exceso de las aleaciones en su fase ODIC hace falta, pues, conocer las correspondientes funciones termodinámicas de exceso de su fase líquida. Como quiera que para las aleaciones en su fase líquida de los sistemas binarios cuyos componentes pertenecen a las series **I**, **II** y **III** no se dispone de información experimental sobre sus magnitudes termodinámicas de exceso, se ha procedido a fijar un valor para las mismas. Teniendo en cuenta que el cálculo de los diagramas de fase ha proporcionado resultados en buena concordancia con los diagramas de fase experimentales tomando como ideal (con la excepción ya comentada en el capítulo VIII) su fase líquida, se ha considerado la aproximación  $\Delta F^E(X=0.5) = F^{E,\text{liq}}(X=0.5) - F^{E,\text{ODIC}}(X=0.5) \approx -F^{E,\text{ODIC}}(X=0.5)$  a cualquier temperatura, siendo, siendo F cualquiera de las funciones termodinámicas H, S, ó G.

En la Tabla XII.1 se muestran, para el grupo de los derivados de  $I_0$ , su temperatura  $T_m = T_{\text{EGC}}(X = 0.5)$ , así como las variaciones de la entalpía, entropía y función de Gibbs de exceso equimolares (esta última calculada a la temperatura  $T_m$ ) entre su fase ODIC y su fase líquida. Asimismo, también se han dispuesto en la misma tabla, a modo de resumen, los datos relativos a los volúmenes ocupados por las moléculas en la celda unidad y del coeficiente de empaquetamiento, tanto de los compuestos puros como de las aleaciones ODIC equimolares. Es de notar que en dicha tabla no se han incluido datos relativos a los sistemas  $II_3/I_3$  y  $II_3/I_4$ , para los que no se dispone de sus entalpías de fusión, así como los datos pertenecientes a los sistemas  $CBr_4/C_2Cl_6$  y  $C(CH_3)_4/I_0$  por considerar que sus componentes no pertenecen a las series **I**, **II** y **III**, que constituyen el conjunto de derivados de  $I_0$  tratados en la presente memoria.

Sistema A/B	Código	$T_m$ (K)	$-\Delta H^E(X=0.5)$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$-\Delta G^E(X=0.5)$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$-\Delta S^E(X=0.5)$ ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )	$T^*$ (K)	$V_{ZA} \times 10^6$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )	$V_{ZB} \times 10^6$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )	$V_Z(X=0.5) \times 10^6$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )	$\xi_A$	$\xi_B$	$\xi(X=0.5)$
III <sub>0</sub> /I <sub>1</sub>	●	314.1	125.0	60.0	0.207	293	102.33	103.11	103.31	0.574	0.599	0.585
III <sub>0</sub> /III <sub>1</sub>	●	331.2	160.0	80.0	0.242	293	102.33	101.55	102.63	0.574	0.615	0.590
I <sub>1</sub> /III <sub>1</sub>	●	346.8	57.5	25.0	0.094	303	103.41	102.03	102.45	0.597	0.612	0.607
I <sub>1</sub> /I <sub>2</sub>	●	366.3	214.0	85.0	0.352	313	104.68	103.05	104.08	0.590	0.636	0.612
III <sub>1</sub> /I <sub>2</sub>	●	383.4	265.0	107.0	0.412	318	103.23	102.93	103.11	0.605	0.637	0.621
III <sub>1</sub> /I <sub>3</sub>	●	419.2	420.0	156.0	0.630	358	104.62	104.92	105.40	0.597	0.661	0.626
I <sub>2</sub> /I <sub>3</sub>	●	438.6	-145.0	-31.3	-0.260	358	104.74	104.92	104.86	0.626	0.661	0.644
II <sub>2</sub> /II <sub>3</sub>	○	413.7	-48.0	11.0	-0.143	378	94.07	96.08	95.36	0.663	0.689	0.674
II <sub>2</sub> /I <sub>3</sub>	■	419.2	215.0	137.4	0.268							
	□	425.0	250.0	117.6	0.312							
II <sub>2</sub> /I <sub>2</sub>	■	383.4	74.0	38.6	0.092							
	□	389.0	146.0	75.0	0.183							
I <sub>2</sub> /II <sub>3</sub>	□	417.9	183.0	22.6	0.384							

Tabla XII.1. Diferencias entre las magnitudes termodinámicas de exceso de la fase líquida y de la fase ODIC calculadas a la temperatura media  $T_m = T_{Egc}(X=0.5)$ , para las aleaciones equimolares de los sistemas binarios cuyos componentes pertenecen al conjunto de los derivados  $I_0$ , junto con los parámetros cristalográficos (calculados a la temperatura  $T^*$ ): volumen ocupado por la molécula en la celda unidad y coeficiente de empaquetamiento de los componentes y el volumen ocupado por la molécula en la celda unidad y el coeficiente de compacidad para sus aleaciones equimolares. El código de símbolos utilizado se refiere a aleaciones de estos sistemas que presentan MT en su fase ODIC de tipo  $C_F$  (●) o  $C_I$  (○), o aleaciones de sistemas que presentan MP en su fase ODIC de tipo  $C_F$  (■) o  $C_I$  (□).

### XII.3. Resultados y discusión

En este apartado se especificarán y discutirán los resultados globales obtenidos, así como las correlaciones termodinámicas y/o exotermodinámicas que puedan establecerse para el grupo de las aleaciones, en su fase ODIC, de los sistemas binarios cuyos componentes pertenecen al conjunto de los derivados de  $I_0$ .

#### XII.3.1. La temperatura de compensación uniforme

En esta sección se tratará de la correlación entre las propiedades termodinámicas de exceso para el grupo de las aleaciones de los derivados de  $I_0$ , en base a la teoría de compensación entalpía-entropía.

A partir de los datos de la Tabla XII.1 se podría calcular la temperatura de compensación para las aleaciones equimolares en su fase ODIC correspondientes a los diversos sistemas, aunque con ello se perdería el posible carácter de uniformidad de dicha temperatura. Con la intención de observar si, de acuerdo con la teoría de compensación en su forma más simple, dichas aleaciones son susceptibles de clasificarse en clases, de manera que todas las pertenecientes a una misma clase tengan la misma temperatura de compensación, en la Figura XII.1 se representan sus valores de la entalpía de exceso frente a los de su entropía de exceso, ambos evaluados a la concentración equimolar. Se observa que todos los puntos representativos de estas aleaciones ODIC  $C_F$  pertenecientes a sistemas con MT (círculos negros) se sitúan sobre una línea recta que pasa por el origen de coordenadas. Este hecho pone de manifiesto que las aleaciones ODIC  $C_F$  tienen una temperatura de compensación común que resulta ser de, aproximadamente, 630K. En términos de la teoría de compensación entalpía-entropía, las aleaciones moleculares ODIC  $C_F$  de los sistemas binarios cuyos componentes pertenecen al conjunto de los derivados de  $I_0$ , forman una clase y su función de Gibbs de exceso se anula a temperaturas próximas a 630 K.

Las aleaciones ODIC  $C_F$  que pertenecen a sistemas binarios que presentan MP en dicha fase (simbolizadas con cuadrados negros) también pueden incluirse en dicha clase, aunque no se sitúan de forma tan clara sobre la línea recta. La causa de ello radica en la

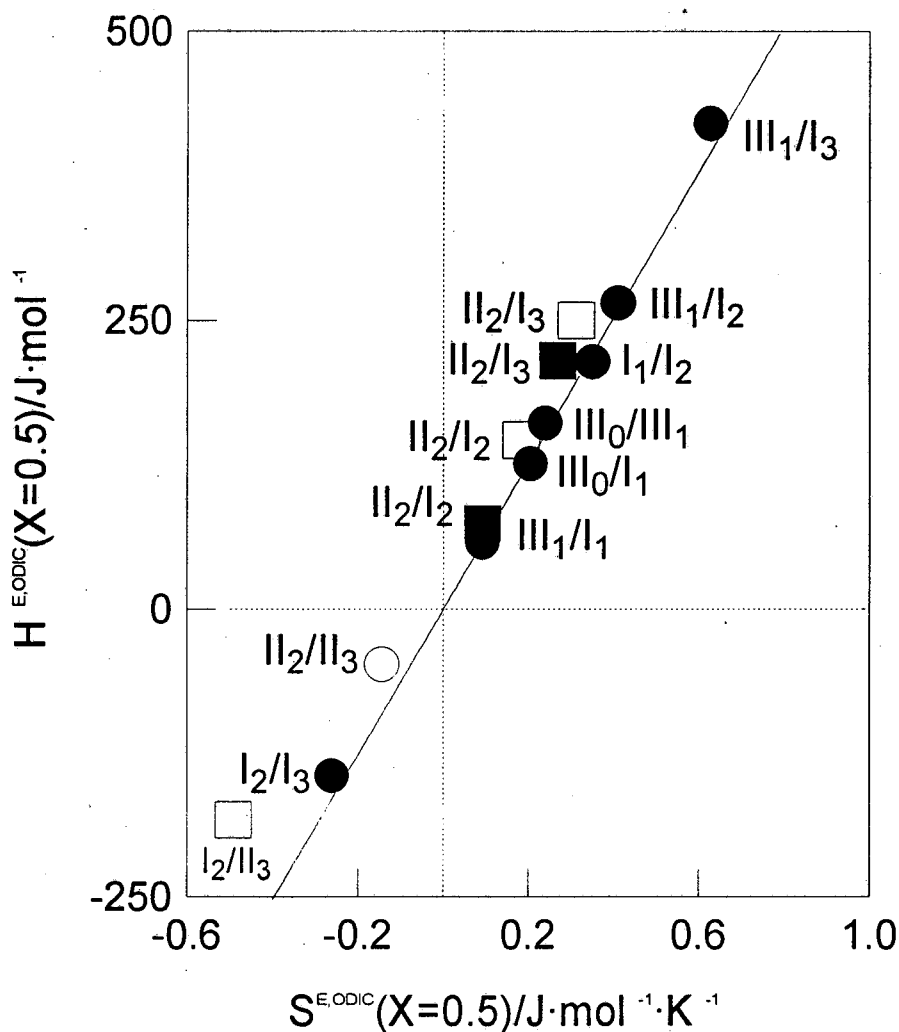


Figura XII.1. Entalpía de exceso en función de entropía de exceso para el grupo de las aleaciones de los derivados de  $I_0$ . El código de símbolos utilizado es el mismo que el de Tabla XII.1.

menor fiabilidad de los datos termodinámicos disponibles, ya que éstos se obtienen suponiendo la existencia, en los compuestos puros, de fases ODIC metaestables cuyas temperaturas y entalpías de fusión se desconocen.

Respecto a las aleaciones cuya fase ODIC es de tipo  $C_1$  (representadas por un círculo o cuadrados vacíos) los datos disponibles son más reducidos y menos fiables, excepción hecha del único sistema ( $II_2/II_3$ ) que presenta MT y cuyo punto representativo (representado por el círculo vacío), no se encuentra estrictamente sobre la recta.

Las restantes aleaciones ODIC de tipo  $C_1$  pertenecen a sistemas binarios que presentan MP en esta fase, con la consiguiente menor fiabilidad debida a las causas ya

comentadas para el caso de las aleaciones ODIC  $C_F$  de sistemas binarios que presentan MP en dicha fase.

En virtud de todo ello, se puede decir que, dentro del grupo de las aleaciones ODIC de los derivados de  $I_0$ , estrictamente existe una clase formada por las de tipo  $C_F$ . Las de tipo  $C_I$  podrían ser incluidas en la misma clase, o bien podrían constituir una clase diferenciada, pues los datos disponibles no permiten un pronunciamiento en cualquiera de ambos sentidos.

### XII.3.2. Correlaciones termodinámicas y exotermodinámicas

Se presentan a continuación los resultados obtenidos como fruto del establecimiento de correlaciones entre las magnitudes termodinámicas y/o exotermodinámicas características de las aleaciones ODIC.

#### XII.3.2.1. Modelo UBP

En el capítulo I se ha desarrollado el modelo UBP de soluciones moleculares binarias según el cual éstas están constituidas por una mezcla de dos tipos de moléculas A y B que se asemejan a esferas duras, inmersas en un potencial de fondo uniforme originado a partir de las fuerzas intermoleculares.

Según este modelo, la entalpía de exceso de una aleación binaria cualquiera se puede expresar mediante la ecuación [I.32]. Transformando dicha ecuación según un polinomio de Redlich-Kister de segundo orden<sup>1</sup> (Anexo I), se obtienen las siguientes expresiones para los coeficientes  $H_1$  y  $H_2$ :

$$H_1(T) \approx \frac{1}{V_{AZ}} \left\{ \left( a_{AA} + a_{BB} - 2a_{AB} \right) + \left( \frac{a_{AA}}{2} - \frac{3a_{BB}}{4} + a_{AB} \right) \frac{\Delta V}{V_{AZ}} + \left( \frac{-a_{AA}}{4} + \frac{7a_{BB}}{4} - \frac{a_{AB}}{2} \right) \left( \frac{\Delta V}{V_{AZ}} \right)^2 + \dots \right\} \quad [\text{XII.9}]$$

<sup>1</sup> Ya se ha comentado con anterioridad que un polinomio de segundo grado proporciona todo el significado físico

$$H_2(T) \approx \frac{1}{V_{AZ}} \left\{ \left( \frac{a_{AA} + a_{BB}}{2} - a_{AB} \right) \frac{\Delta V}{V_{AZ}} + (a_{AB} - a_{BB}) \left( \frac{\Delta V}{V_{AZ}} \right)^2 + \dots \right\} \quad [\text{XII.10}]$$

donde  $a_{AA}$ ,  $a_{BB}$  y  $a_{AB}$  son, respectivamente, los parámetros de interacción para los pares de moléculas A-A, B-B y A-B de la aleación;  $V_{AZ}$  y  $V_{BZ}$  son los volúmenes ocupados por una molécula en las redes cristalinas de los componentes A y B;  $V_Z$  es el volumen ocupado por una molécula en la red cristalina de la aleación y  $\Delta V/V_{AZ} = (V_{AZ} - V_{BZ})/V_{AZ}$  es un parámetro que permite cuantificar la deformación debida a la diferencia de los volúmenes que ocupan las moléculas de cada componente en la red cristalina, denominado *factor geométrico* o *factor de deformación*.

Estas expresiones ponen de manifiesto que la magnitud y la asimetría de la entalpía de exceso están determinadas tanto por las interacciones intermoleculares (representadas por combinaciones lineales de los parámetros de interacción) como por la diferencia en tamaño y forma de las moléculas de sus componentes en la red (representada por el factor geométrico), que son los factores que básicamente contribuyen a la entalpía de exceso.

A pesar de que el modelo UBP es un modelo bastante simple en el tratamiento de las aleaciones en sistemas multicomponentes, las expresiones [XII.9] y [XII.10], deducidas a partir de él, permiten, no obstante, efectuar algunas consideraciones, a mi juicio, interesantes sobre los factores implicados en la formación de aleaciones binarias no ideales.

Así, respecto de la magnitud de la entalpía de exceso,  $H_1(T)$ , se observa que, independientemente de  $V_{AZ}$ , todos sus términos, excepto el primero, dependen del factor de interacción y del factor geométrico. El primer término depende únicamente de la diferencia entre las interacciones intermoleculares entre las moléculas de los componentes aislados en su propia red cristalina ( $a_{AA}$  y  $a_{BB}$ ) y en la red de las aleaciones ( $a_{AB}$ ), de tal manera que dicho término se anula cuando  $a_{AB} = (a_{AA} + a_{BB})/2$ , situación que se conoce con el nombre de *regla aritmética*. Es preciso mencionar aquí que la asimetría en los factores de interacción es debida al procedimiento matemático desarrollado para obtener  $H_1(T)$  (véase Apéndice I). Por lo que a la asimetría de la entalpía de exceso se refiere,  $H_2(T)$ , se observa que en todos sus términos hay dependencia en ambos factores.

En el caso de que, a una temperatura dada, los volúmenes ocupados por una molécula de los componentes A y B en sus respectivas redes cristalinas sean iguales, entonces la magnitud de la entalpía de exceso depende sólo de las interacciones intermoleculares y su asimetría es nula.

Con el modelo adoptado se pretende simplemente efectuar una descripción cualitativa de la influencia tanto del factor geométrico como el de interacción en la formación de aleaciones binarias en una determinada fase.

Se ha de recordar que las aleaciones del grupo objeto de estudio están formadas por moléculas pseudoglobulares que, debido al desorden orientacional existente en su fase ODIC presentan interacciones con un marcado carácter isótropo, por lo que la utilización del modelo UBP para la descripción de las propiedades de exceso de este grupo de aleaciones está bastante justificada. Sin embargo, para otros grupos de aleaciones binarias en una fase no ODIC, la falta de isotropía en las interacciones entre las entidades fundamentales que constituyen su red cristalina puede conducir a expresiones de su entalpía de exceso que no necesariamente siguen el comportamiento que experimentalmente se deduce de las mismas.

No obstante, la aplicación de dicha teoría a éste y otros grupos de aleaciones binarias puede servir para establecer diferencias cualitativas entre los efectos que sobre su formación tienen los factores geométrico y de interacción. Así pues, con esta intención, en la Figura XII.2 se representa  $H_1 V_{AZ}/4 = V_{AZ} H^E(X=0.5)$  en función de  $(\Delta V/V)$  para cuatro grupos de aleaciones: la familia perfecta de los n-alcanos (2,3), la familia perfecta de los paradihalobencenos (14-15), la familia perfecta de los haluros alcalinos (13,18) y la familia de los derivados de  $I_0$ . En dicha figura, cada una de las aleaciones que pertenecen a la misma familia se han representado mediante el mismo símbolo. Los valores de  $H^E(X=0.5)$  y  $V_{AZ}$  para las aleaciones de la familia de los derivados de  $I_0$  se encuentran en la Tabla XII.1, en los capítulos V y VI, mientras que para los relativos a las otras tres familias se pueden encontrar en (12, 14, 19).

La observación de esta figura permite efectuar tres consideraciones importantes:

\* La entalpía de exceso es prácticamente independiente del factor geométrico para la familia de aleaciones ODIC de los derivados de  $I_0$  y, en cambio, sí depende de este factor para los otros tres grupos. Este resultado ya ha sido puesto en evidencia con anterioridad en otras publicaciones (2, 3, 15,13).

\* Para cualquiera de las familias, la magnitud de la entalpía de exceso tiene un valor muy pequeño cuando el factor geométrico tiende a cero. De acuerdo con el modelo, esta

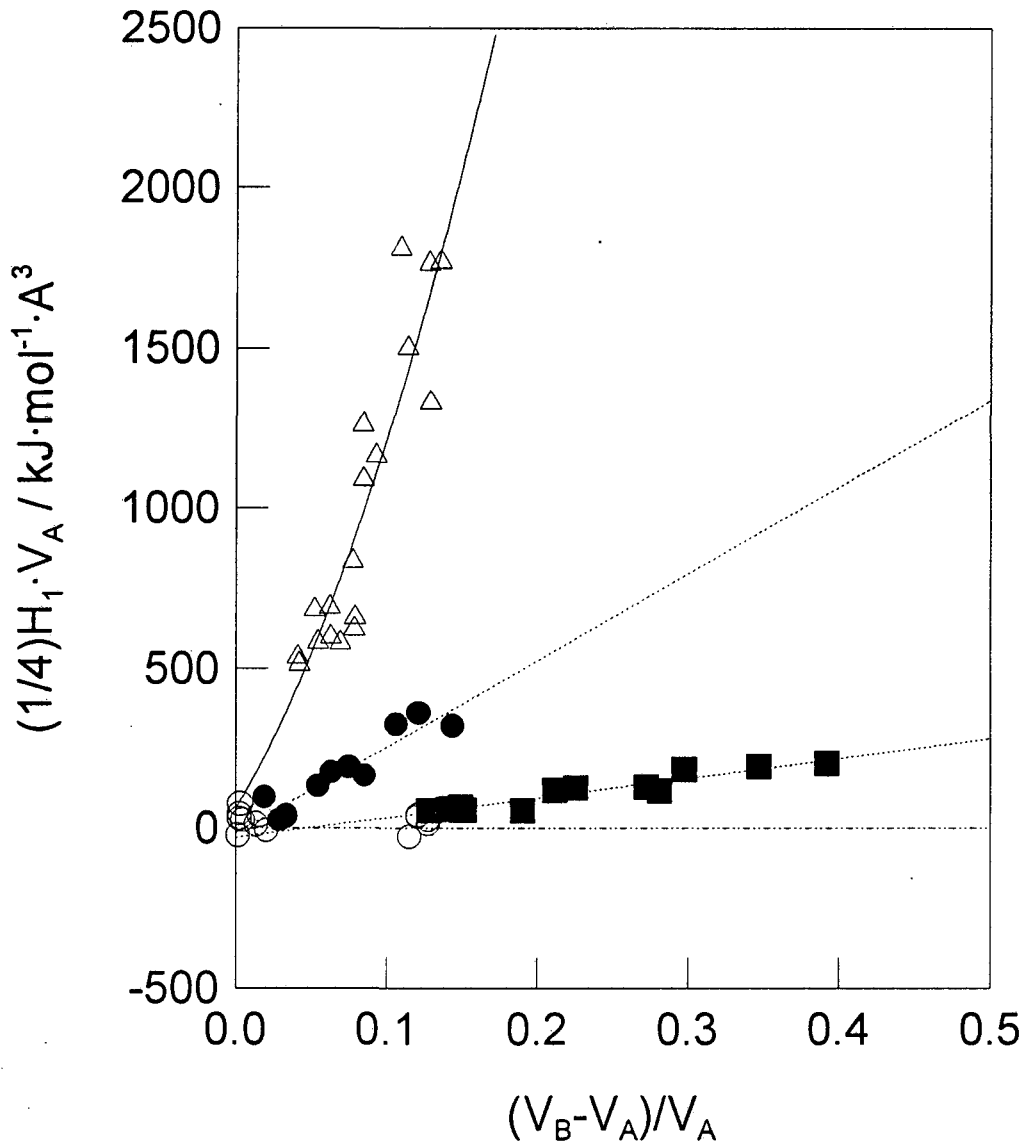


Figura XII.2. Representación gráfica de la magnitud  $(H_1/4)V_A$  frente al parámetro geométrico  $(V_B - V_A)/V_A$  para las fases previas a la fusión de las aleaciones binarias pertenecientes a la familia de: los derivados de  $I_0$  (○); los paradiabolobencenos (●), los n-alcanos (△) y los haluros alcalinos (■).

evidencia experimental significa que el valor del parámetro de interacción  $a_{AB}$  es próximo a la media aritmética  $(a_{AA} + a_{BB})/2$ .

\* El hecho de que cada familia perfecta (n-alcanos, paradiabolobencenos y haluros alcalinos) esté representada, según el modelo, por los mismos factores de interacción:



$$A = a_{AA} + a_{BB} + 2a_{AB} \quad [\text{XII.11}]$$

$$B = \frac{a_{AA}}{2} - \frac{3a_{BB}}{2} + a_{AB} \quad [\text{XII.12}]$$

$$C = -\frac{a_{AA}}{4} + \frac{7a_{BB}}{4} - \frac{a_{AB}}{2} \quad [\text{XII.13}]$$

lleva a pensar que estos factores constituyen una seña de identidad para cada una de estas familias.

Es importante señalar que en la Figura XII.2, por lo que respecta a la familia de los derivados de  $I_0$ , los valores correspondientes a las aleaciones de sistemas que presentan MT en la fase ODIC tienen un parámetro geométrico muy pequeño (inferior a 0.02). En cambio, las aleaciones correspondientes a los sistemas que presentan MP en dicha fase presentan un parámetro geométrico un orden de magnitud superior. Por otra parte, tal como se ha comentado con anterioridad, para las aleaciones de este último tipo el error en los valores experimentales de  $H_1$  ( $4H^E(X=0.5)$ ) es considerable. En virtud de todo ello, en lo que sigue, el estudio se va centrar únicamente en las aleaciones ODIC de los ocho sistemas cuya miscibilidad es total (MT), puesto que los datos experimentales de que se dispone, tanto de sus magnitudes termodinámicas de exceso como de sus magnitudes cristalográficas, son más fiables.

De todo lo comentado en esta sección, se obtiene como conclusión que, para las aleaciones en fase ODIC de la familia de los derivados de  $I_0$ , el factor geométrico no es un buen parámetro exotermodinámico.

### XII.3.2.2. Compensación entalpía-volumen

Una correlación termodinámica de la misma naturaleza que la indicada por la Figura XII.1, se puede realizar entre la entalpía y el volumen de exceso equimolares para las aleaciones de los sistemas en su fase ODIC.

En la Figura XII.3 se muestra dicha correlación para las aleaciones de este tipo pertenecientes a los ocho sistemas que presentan MT en su fase ODIC. El volumen de exceso de las aleaciones equimolares  $V^E(X=0.5)$ , se define como:

$$V^E(X = 0.5) = V_z(X = 0.5) - \frac{1}{2}(V_{AZ} + V_{BZ}) \quad \text{[XII.14]}$$

donde  $V_z(X=0.5)$ ,  $V_{AZ}$  y  $V_{BZ}$  son, respectivamente, los volúmenes ocupados por una molécula en la celda unidad de la red cristalina de la aleación equimolar y de los componentes A y B de la aleación. A pesar de la dispersión observada, debida a los errores inherentes a la determinación de  $V^E(X=0.5)$  se puede apreciar una clara tendencia entre ambas magnitudes, de manera que cuanto mayor es la magnitud de la entalpía de exceso equimolar, mayor es el volumen de exceso equimolar y viceversa.

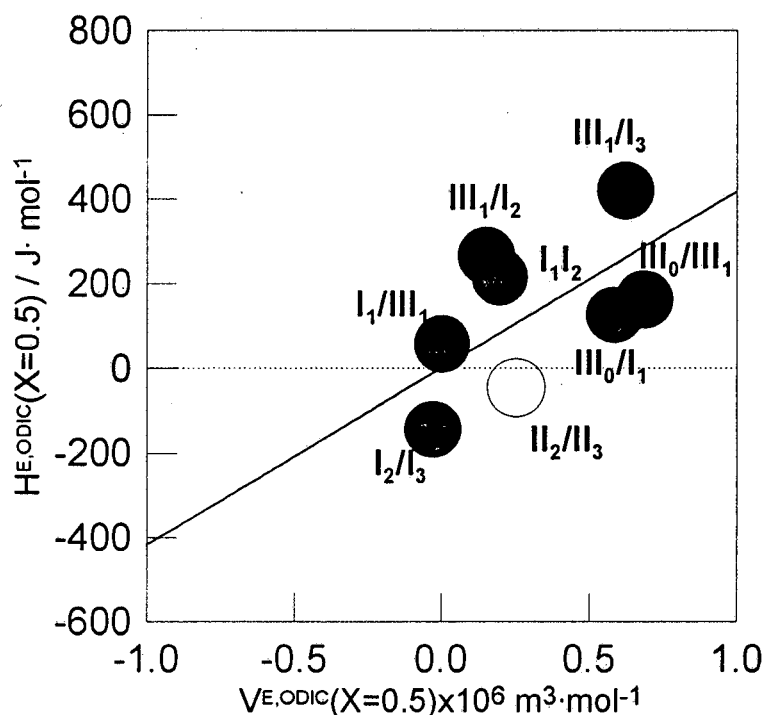


Figura XII.3. Entalpía de exceso en función del volumen de exceso para las aleaciones equimolares en su fase ODIC pertenecientes al grupo de los derivados de  $I_0$  cuya miscibilidad es total en dicha fase. El código de símbolos utilizado es el mismo que el de la Tabla XII.1.

El cociente entre ambas magnitudes tiene dimensiones de presión y, por analogía con la teoría de compensación entalpía-entropía, dicho cociente se puede denominar *presión de compensación*:

$$p_c = \frac{H^{E,ODIC}(X = 0.5)}{V^{E,ODIC}(X = 0.5)} \quad [\text{XII.15}]$$

que constituirá una presión característica para la familia de los derivados de  $I_0$ . Esta magnitud tiene un significado físico preciso: es la presión a la cual la energía interna de exceso ( $U^E$ ) se anula si se supone que tanto la entalpía como el volumen de exceso son independientes de la presión en el intervalo considerado:

$$U^E(X, p) = H^E(X) - pV^E(X) \quad [\text{XII.16}]$$

Para los derivados de  $I_0$  dicha presión de compensación resulta ser de, aproximadamente, 4216 atm.

### XII.3.2.3. Coeficiente de empaquetamiento

Puesto que, de acuerdo con la conclusión alcanzada en la sección XII.3.2.1, el factor geométrico no es un buen parámetro exotermodinámico para las aleaciones en fase ODIC correspondientes a los ocho sistemas que en dicha fase presentan MT, la magnitud de la entalpía de exceso equimolar deberá ser consecuencia de las interacciones intermoleculares. En este sentido, ya se ha puesto de manifiesto en trabajos precedentes (20,21) que el coeficiente de compacidad en la fase ODIC proporciona una medida, en relativo, de la magnitud de dichas interacciones en esta fase.

La Figura XII.4, en la que se representa la temperatura media del equilibrio [fase ODIC + fase líquida]  $T_m$  en función del coeficiente de compacidad en la concentración equimolar, muestra una clara tendencia en el sentido de que cuanto mayor es  $T_m$ , mayor es la compacidad en la concentración equimolar. Por otra parte, es conocido

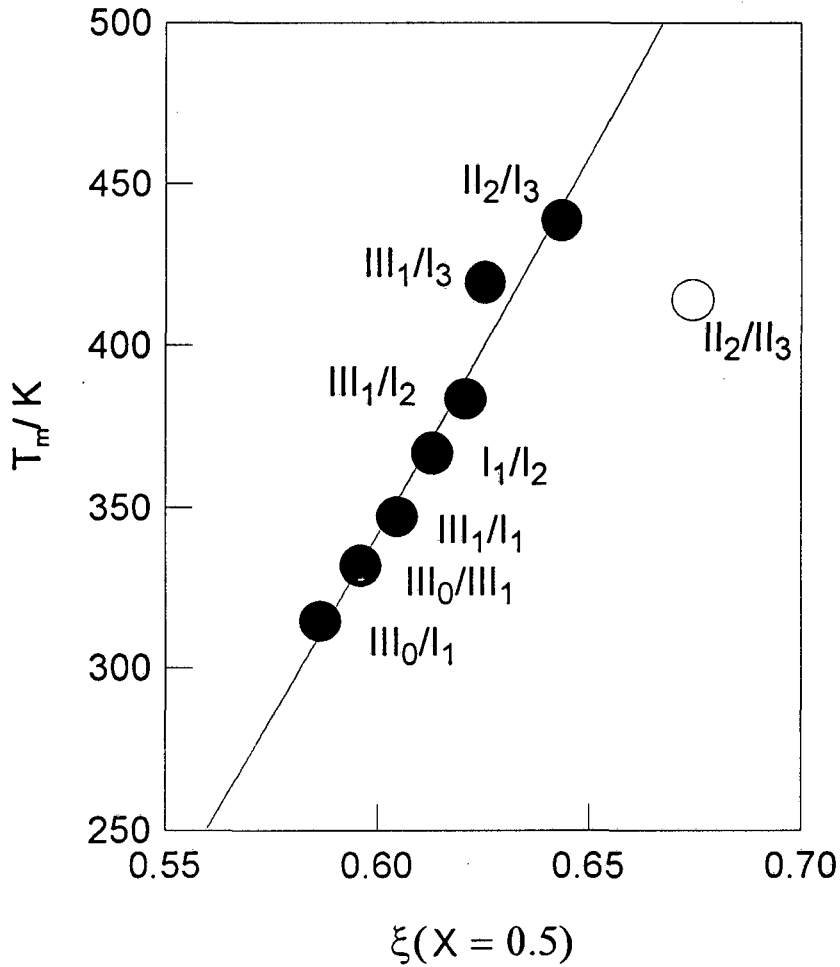


Figura XII.4.  $T_m = T_{EGC}(X=0.5)$  en función del coeficiente de empaquetamiento a la composición equimolar para las aleaciones, en su fase ODIC, pertenecientes a la familia de los derivados de  $I_0$  que presentan MT en dicha fase. El código de símbolos utilizado es el mismo que el utilizado en la Tabla XII.1.

para este tipo de compuestos (20), que cuanto mayor es su temperatura de fusión, mayores son las interacciones intermoleculares existentes en su estructura cristalina.

En la misma línea que ha sido definido el factor geométrico, en la sección XII.3.2.1., se puede definir el *parámetro de disimilitud de empaquetamiento de los componentes puros*,  $d$ , como:

$$d = \frac{2(\xi_B - \xi_A)}{(\xi_A + \xi_B)} \quad [\text{XII.17}]$$

donde  $\xi_A$  y  $\xi_B$  son, respectivamente los coeficientes de compacidad de los componentes puros A y B, de manera que  $\xi_B > \xi_A$ .

En la Figura XII. 5 se representan los valores de la entalpía de exceso equimolar de las aleaciones ODIC en función del parámetro de disimilitud de empaquetamiento de los componentes, calculada a la temperatura  $T^*$  (véase la Tabla XII.1). La tendencia mostrada en la misma es satisfactoria para todos los sistemas, a excepción de  $\text{II}_2/\text{II}_3$  y  $\text{I}_2/\text{I}_3$ . El sistema  $\text{II}_2/\text{II}_3$ , como ya se ha comentado, constituye un sistema singular, cuyo resultado no puede ser contrastado con otros sistemas cuyas aleaciones ODIC sean de tipo  $C_1$ . En lo que al sistema  $\text{I}_2/\text{I}_3$  se refiere, el valor de su entalpía de exceso equimolar

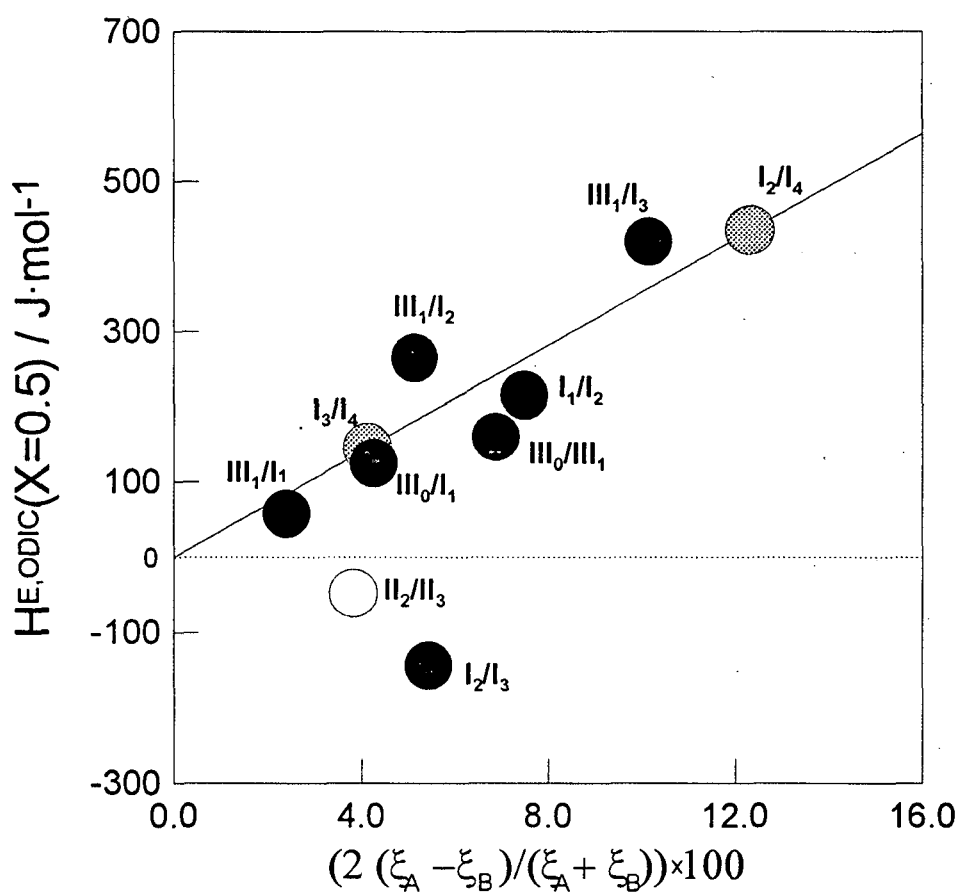


Figura XII.5. Entalpía de exceso para las aleaciones equimolares en fase ODIC de los derivados de  $\text{I}_0$  en función del parámetro de disimilitud de empaquetamiento de los componentes calculado a la temperatura  $T^*$  (véase la Tabla XII.1). El código de símbolos es el utilizado en la Tabla XII.1. Los círculos punteados corresponden a sistemas predichos según la tendencia mostrada.

tiene signo negativo, siendo importante señalar que la magnitud absoluta de dicha entalpía de exceso equimolar correspondería a la tendencia mostrada. El signo negativo será comentado más adelante.

Como ejemplo de la potencialidad que representa la correlación indicada en la Figura XII.5, ésta se puede utilizar para predecir los valores de la entalpía de exceso equimolar de los sistemas  $I_3/I_4$  y  $I_2/I_4$ , para los cuales, aunque se conocen los coeficientes de compacidad de sus componentes, no se dispone de datos, ni termodinámicos ni cristalográficos, de sus aleaciones ODIC de tipo  $C_F$ , excepción hecha de sus diagramas de fase experimentales (20,22,23). Así pues, para el sistema  $I_3/I_4$ , cuyo parámetro de disimilitud entre los coeficientes de empaquetamiento de sus componentes, a la temperatura de 453 K, es de  $4.14 \times 10^{-2}$ , de la Figura XII.5 se deduce que su entalpía de exceso equimolar en la fase ODIC es de  $H^E(X=0.5) = 145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Suponiendo que la temperatura de compensación de la familia es de 630 K, la función de Gibbs de exceso equimolar se puede expresar de la forma:

$$G^{E,ODIC}(X = 0.5, T) = 145 \left( 1 - \frac{T}{630} \right) (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad [\text{XII.18}]$$

El diagrama de fases calculado para este sistema con estos datos, suponiendo la fase líquida ideal, se presenta en la Figura XII.6, conjuntamente con los valores experimentales (20). Tal como se puede apreciar, la concordancia es excelente.

Con respecto al sistema  $I_2/I_4$ , utilizando la misma metodología, se tiene un parámetro de disimilitud, a la temperatura de 470 K, de  $12.34 \times 10^{-2}$  al que, según la Figura XII.5, le corresponde una entalpía de exceso equimolar en la fase ODIC de  $H^E(X=0.5) = 435 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$  y, por tanto, una energía de Gibbs de exceso equimolar para dicha fase:

$$G^{E,ODIC}(X = 0.5, T) = 435 \left( 1 - \frac{T}{630} \right) (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) \quad [\text{XII.19}]$$

Para este sistema, el diagrama de fases calculado (suponiendo la fase líquida ideal) correspondiente al equilibrio [fase ODIC+fase líquida], que presenta un invariante metatético, se muestra en la Figura XII.7, junto con los valores experimentales (22,23).

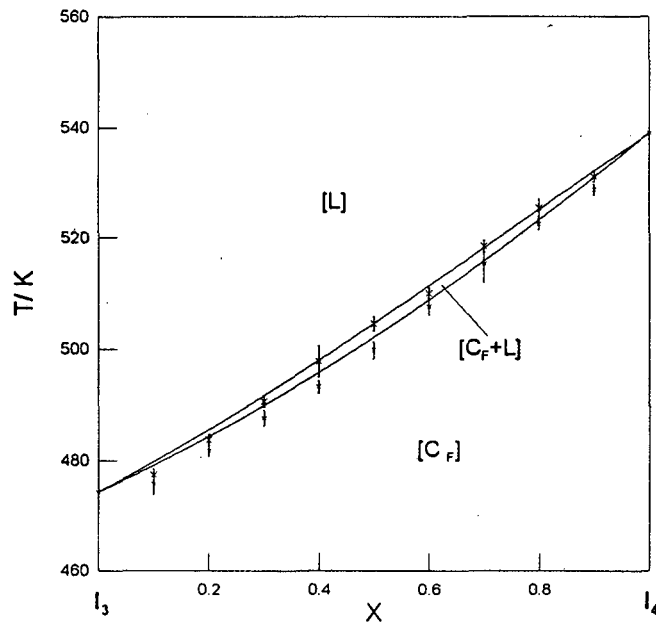


Figura XII.6. Diagrama de fases del sistema  $I_3/I_4$  calculado a partir de los datos sobre la función de Gibbs de exceso obtenidos según las previsiones de la Figura XII.5.

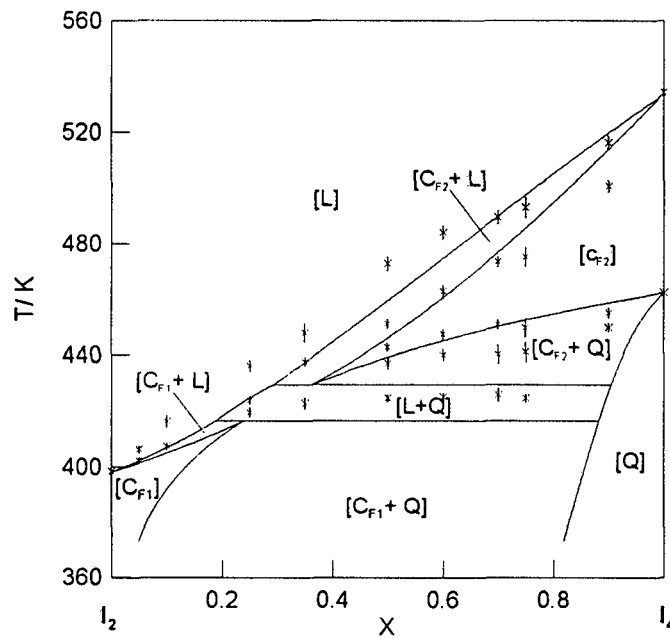


Figura XII.7. Diagrama de fases del sistema  $I_2/I_4$  calculado a partir de los datos sobre la función de Gibbs de exceso obtenidos según las previsiones de la Figura XII.5.

Aunque la discrepancia entre los diagramas calculado y experimental es mayor que en el sistema anterior, los valores predichos dan lugar a un diagrama calculado muy coherente con los datos experimentales.

Los valores de la energía de Gibbs de exceso equimolar predichos para las aleaciones ODIC de los sistemas  $I_3/I_4$  y  $I_2/I_4$ , conjuntamente con los obtenidos mediante el análisis termodinámico de los ocho sistemas con MT en su fase ODIC consignados en la Tabla XII.1, han sido utilizados para establecer la Figura XII.8. Tal como se puede apreciar, existe una correlación entre el parámetro de disimilitud y la energía de Gibbs de exceso equimolar, a excepción del sistema  $I_2/I_3$ . Además, dicha figura reafirma la validez de los valores de la energía de Gibbs de exceso equimolar para los sistemas  $I_3/I_4$  y  $I_2/I_4$ , predichos anteriormente.

Tal como se ha señalado, el sistema  $I_2/I_3$ , que posee magnitudes de entalpía y energía de Gibbs de exceso equimolares negativas, no seguiría las correlaciones mostradas en las Figuras XII.5 y XII.8. No obstante, es importante remarcar que el valor absoluto de

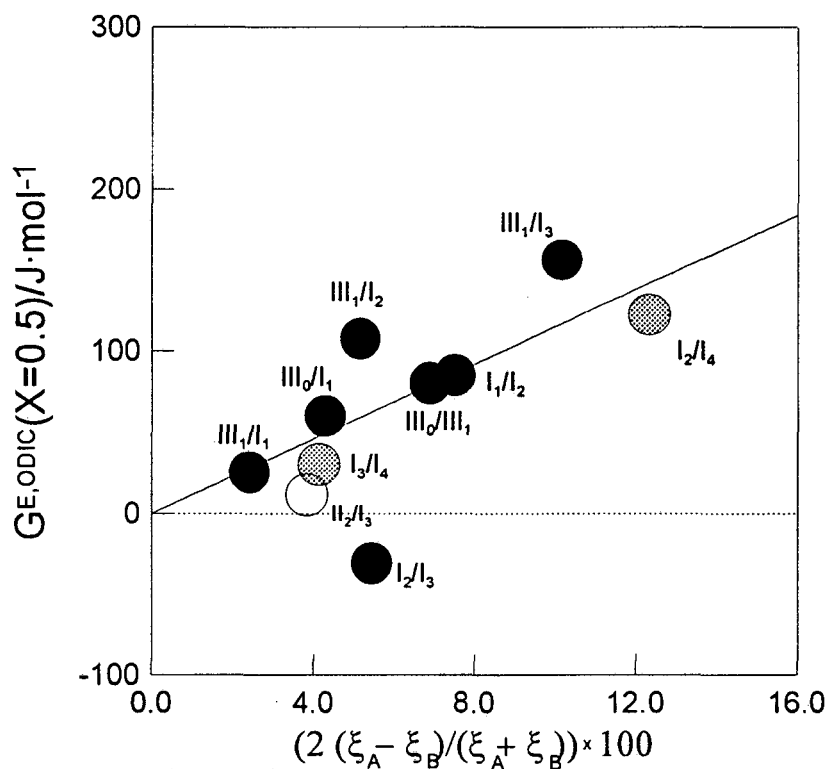


Figura XII.8. Función de Gibbs de exceso para las aleaciones equimolares en fase ODIC de los derivados de  $I_0$  en función del parámetro de disimilitud de empaquetamiento de los componentes calculado a la temperatura  $T^*$  (véase la Tabla XII.1).



dichas magnitudes se situaría en la tendencia mostrada, en estas figuras, para los otros sistemas, excepción hecha, naturalmente, del sistema  $\text{II}_2/\text{III}_3$ .

Teniendo en cuenta las correlaciones anteriores, que corroboran la hipótesis de que la magnitud de las funciones termodinámicas de exceso depende, de forma prácticamente exclusiva, de las interacciones intermoleculares, la explicación o comprensión del signo de dichas magnitudes no queda reflejada en las mismas. La hipótesis que se considerará a continuación consiste en suponer que una desviación, respecto a la idealidad, de la evolución del coeficiente de empaquetamiento de las aleaciones ODIC con la concentración, puede ser atribuida, según el caso, a la existencia de interacciones repulsivas (valores positivos de las magnitudes de exceso) o interacciones atractivas (valores negativos de las magnitudes de exceso). En la Figura XII.9 se muestra, esquemáticamente, la evolución genérica del coeficiente de compacidad con la

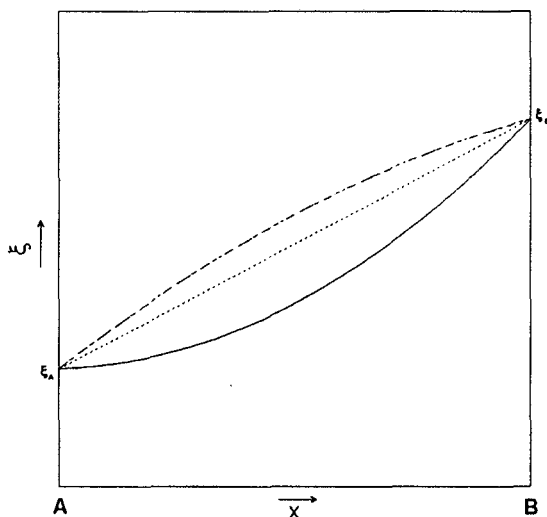


Figura XII.9. Evolución típica de la compacidad de la fase ODIC de los sistemas cuyos componentes son derivados de  $\text{I}_0$ .

concentración de los seis sistemas ( $\text{I}_1/\text{I}_2$ ,  $\text{I}_1/\text{III}_1$ ,  $\text{III}_1/\text{I}_2$ ,  $\text{III}_1/\text{I}_3$ ,  $\text{III}_0/\text{I}_1$  y  $\text{III}_0/\text{III}_1$ ) que presentan aleaciones ODIC de tipo  $\text{C}_F$  (en línea continua), pudiéndose apreciar, en este caso, que las aleaciones son menos compactas que lo que les correspondería si fuesen ideales (línea punteada) y, por tanto, ello implicaría la existencia de interacciones repulsivas y, en consecuencia, las magnitudes de su energía de Gibbs y su entalpía de

exceso equimolares deben ser positivas, tal y como se puede comprobar a partir de los datos mostrados en la Tabla XII.1. Al contrario, para el sistema  $I_2/I_3$ , la evolución de la compacidad con la concentración es como la mostrada por la línea discontinua en la Figura XII.9. En este caso, las aleaciones son más compactas que lo que les correspondería en el caso ideal y, por lo tanto, ello implicaría la existencia de interacciones intermoleculares atractivas y, en consecuencia, valores para la entalpía y energía de Gibbs de exceso equimolares negativas, tal y como se puede observar en la Tabla XII.1.

### XII.3.3. Puentes de hidrógeno

Según lo comentado en el capítulo III de esta memoria, las interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno en estado sólido, ya sea ordenado u ODIC, juegan un papel relevante en los compuestos de las series I, II y III de los derivados de  $I_0$ . Asimismo, la ordenación de estas sustancias en series se ha basado en la capacidad para generar interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno, es decir, en el número de grupos  $-CH_2OH$ ,  $-NH_2$  ó  $-COOH$  que presentan sus moléculas constituyentes. Centrándose exclusivamente en la fase ODIC, el coeficiente de empaquetamiento o compacidad, tal como se ha puesto en evidencia, tanto en esta memoria como en trabajos precedentes (20, 21), actúa como una magnitud claramente identificadora de dichas interacciones, de manera que cuanto mayores son las posibilidades de generar interacciones por puente de hidrógeno, mayor es la compacidad.

En los sistemas binarios, de nuevo la compacidad, aquí evaluada mediante el parámetro de disimilitud, se muestra como una herramienta capaz de explicar las magnitudes termodinámicas de exceso de las aleaciones en su fase ODIC, observadas o calculadas. No obstante, la pregunta que se plantea a continuación es la siguiente: ¿es posible racionalizar el estudio termodinámico de estos sistemas binarios en función de la capacidad de generar puentes de hidrógeno por parte de sus aleaciones en fase ODIC? Naturalmente, dentro de este contexto debe entenderse la acepción “racionalizar” como un intento de clasificación de las diferentes aleaciones, bien sea como una única familia perfecta, bien sea considerando la posibilidad de distinguir diferentes subfamilias. En

base a esta idea, se define a continuación el siguiente parámetro  $D$ , para cada sistema binario  $A/B$ :

$$D = \frac{\Delta_{CH_2OH}}{N_{CH_2OH}} \quad [XII.20]$$

donde  $\Delta_{CH_2OH}$  es la diferencia de grupos  $-CH_2OH$  presentes en las moléculas de  $A$  y de  $B$  y  $N_{CH_2OH}$  es el número total de grupos  $-CH_2OH$  existentes en las moléculas de  $A$  y de  $B$ . Este parámetro representa la diferencia normalizada en grupos  $-CH_2OH$  por mol de sustancia.

En la Figura XII.10 se representa la magnitud de la entalpía de exceso equimolar para los siete sistemas que presentan aleaciones ODIC  $C_F$  (bolas negras) cuyos componentes pertenecen a las series **I** y **III**, en función del parámetro  $D$ . Asimismo, se han incluido en dicha figura (bolas cruzadas) los dos sistemas ( $I_3/I_4$ ,  $I_2/I_4$ ) que se habían predicho en la sección anterior a partir de la correlación indicada en la Figura XII.5.

Tal como se puede apreciar en la Figura XII.10, la información proporcionada por la misma es ligeramente diferente a la proporcionada por la Figura XII.5 (donde se expresa  $H^E(X=0.5)$  en función del parámetro de disimilitud de empaquetamiento), pues en esta última figura no se percibe la correlación que se infiere de la Figura XII.5. Sin embargo, se puede distinguir la existencia de varias correlaciones:

\* Los sistemas  $III_1/(I_1, I_2, I_3)$  se encuentran alineados según la recta ( $\square \square \square$ ). Si se utiliza la correlación expresada en la Figura XII.5, se puede predecir el valor de la entalpía de exceso equimolar del sistema  $III_1/I_4$  ( $560 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para el cual no existe ningún dato térmico ni termodinámico, a excepción de las capacidades de los componentes puros. El valor así predicho (bola blanca), queda alineado con el los otros tres sistemas. Se podría, por tanto, pensar que estos cuatro sistemas  $III_1/(I_1, I_2, I_3, I_4)$  formarían una subfamilia, la existencia de la cual también podría inferirse a partir de la Figura XII.5.

\* En la misma línea de razonamiento expuesta en el párrafo anterior, los sistemas  $I_2/(I_1, I_3, I_4)$  están alineados según la recta ( $\bullet\bullet\bullet$ ). Este conjunto de sistemas pueden constituir otra subfamilia que, a diferencia de la anterior, no es identificable en la Figura XII.5.

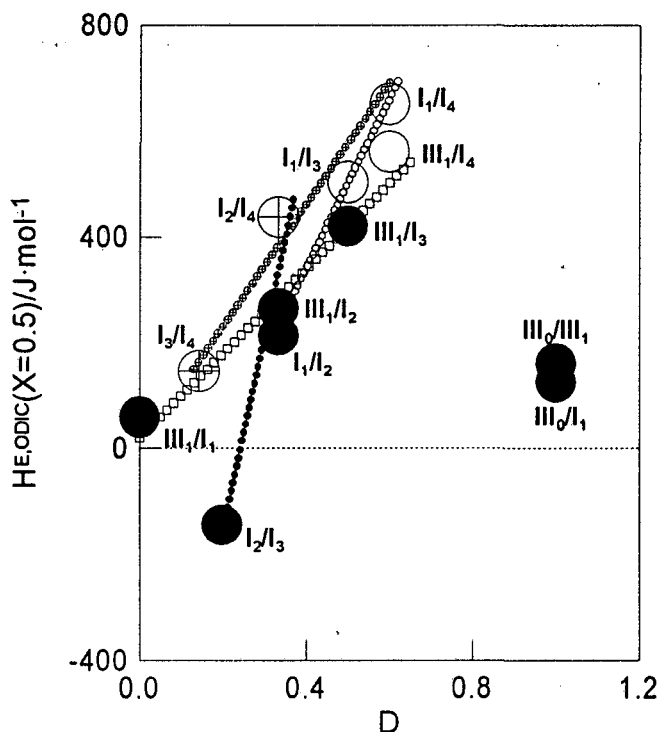


Fig. XII.10. Entalpía de exceso, en función del parámetro adimensional  $D$ , para las aleaciones equimolares en fase ODIC de los sistemas cuyos componentes son derivados de  $I_0$  y que son totalmente miscibles en dicha fase. La explicación de los símbolos se encuentra en el texto.

\* Asimismo, los sistemas  $I_4/(I_2, I_3)$  están alineados según la recta  $(\oplus \oplus \oplus)$ . Si se predice el sistema  $I_4/I_1$  (bola blanca), a partir de la correlación de la Figura XII.5 ( $H^E(X=0.5) = 650.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), se obtienen de nuevo tres sistemas alineados.

\* Del mismo modo se puede proceder para los sistemas  $I_1/(I_2, I_3, I_4)$ , según la recta  $(O O O)$ , en donde el sistema  $I_1/I_3$  ha sido predicho siguiendo la misma metodología ( $H^E(X=0.5) = 502 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Cabe señalar la coherencia intrínseca de la Figura XII.10. Según lo expuesto, el sistema  $I_2/I_3$ , que presenta un comportamiento singular en la Figura XII.5, es perfectamente coherente con la Figura XII.10 (subfamilia  $I_2/(I_1, I_3, I_4)$ ). Es de notar, además, que los sistemas predichos, a partir de la Figura XII.5,  $I_1/I_4$ ,  $III_1/I_4$  y  $I_1/I_3$  podrían haberse

predicho, sin error añadido, a partir de las correlaciones lineales correspondientes a cada subfamilia.

Es importante también mencionar la coherencia de la disposición de los sistemas  $\text{III}_0/(\text{I}_1, \text{III}_1)$ . Tal como se puede deducir, las aleaciones de ambos sistemas, son prácticamente equivalentes, o lo que es lo mismo, el efecto que produce el componente  $\text{III}_1$  es similar al  $\text{I}_1$ . Obsérvese también la disposición idéntica  $\text{I}_2/(\text{III}_1, \text{I}_1)$ .

#### XII.3.4. Análisis global

Actualmente se dispone de información sobre las propiedades termodinámicas de exceso de un número considerable de aleaciones binarias en sus fases inmediatamente anteriores a la fusión y cuyos componentes son materiales de naturaleza diversa: atómica, molecular o iónica. Ello ha posibilitado un análisis global de todas estas propiedades con la intención de buscar algún principio unificador entre las mismas (1-3). Así en la Figura XII.11 se representa el logaritmo de la temperatura de compensación  $T_c$  de cada aleación binaria en su fase previa a la fusión, ya sea de aleaciones pertenecientes a sistemas binarios aislados (círculos vacíos) o a grupos (zonas sombreadas), en función del logaritmo de su  $T_m$ . La longitud horizontal de cada zona sombreada es proporcional al rango de extensión de  $T_m$  para los distintos equilibrios que forman la familia o grupo de aleaciones.

La línea sólida diagonal de la Figura XII.11, sobre la cual  $T_c = T_m$ , divide a la gráfica en dos regiones. Todos los puntos representativos de las aleaciones binarias, en su fase inmediatamente anterior a la fusión, mostrados en dicha figura se encuentran situados en la región superior, a la que se ha denominado *región ordinaria*. En esta región, la temperatura de compensación es superior a la temperatura media y, de acuerdo con la teoría de compensación, el signo de la entalpía de exceso de estas aleaciones en su concentración equimolar no sólo es el mismo que el de su entropía de exceso a esta misma concentración, sino que también coincide con el de su energía de Gibbs de exceso (equimolar); o lo que es lo mismo, la contribución más importante a su energía de Gibbs de exceso es debida al término entálpico ( $H^E(X=0.5)$ ), que domina a la

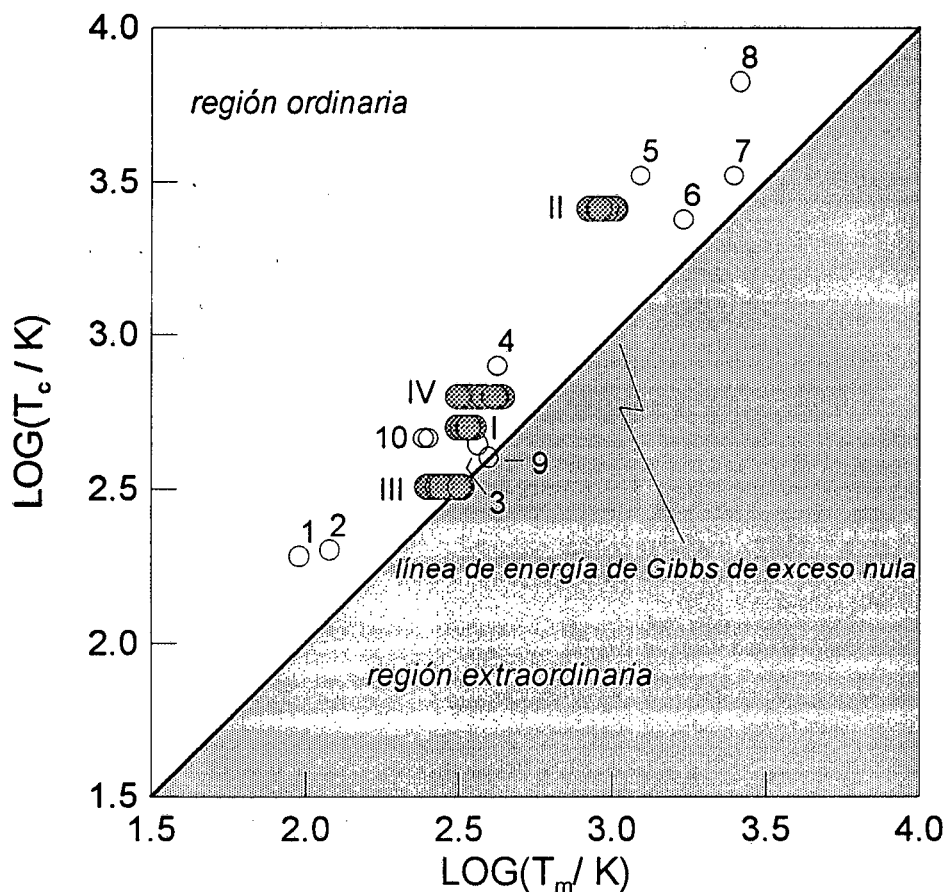


Figura XII.11. Representación del logaritmo de la temperatura de compensación ( $T_c$ ) en función del logaritmo de la temperatura media ( $T_m$ ) para aleaciones en su fase previa a la fusión de sistemas binarios aislados o a familias. Los círculos vacíos representan a los siguientes sistemas binarios aislados: 1, Ar/Kr (24); 2, Kr/Xe (24); 3, d-carvoxima/l-carvoxima (25); 4, 1,2,4,5-tetraclorobenceno/1,2,4,5-tetrabromobenceno (26); 5, Ni/Au (27); 6, Pd/Au (28); 7, SrO/BaO (29); 8, MgO/CaO (29); 9, CBr<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (30); 10, CCl<sub>4</sub>/C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (31). Las zonas sombreadas alargadas según el eje horizontal se refieren al grupo de: I, los paradiclorobencenos (14,15); II, los haluros alcalinos (13); III, los alcanos (2-3); IV, los derivados de I<sub>0</sub>.

aportación realizada por el término entrópico ( $T_m S^E(X=0.5)$ ). El hecho de que en la gran mayoría de las aleaciones se cumpla la condición  $H^E(X=0.5) > T_m S^E(X=0.5)$  es el que ha llevado a su denominación de región ordinaria.

De todo ello se sigue que contra más cercano esté el punto representativo de una aleación de la línea diagonal de la gráfica, más cercanas estarán entre sí sus

temperaturas media y de compensación, de manera que sus energías de Gibbs equimolares disminuirán hasta que en el límite, cuando  $T_m = T_c$ , dicho punto caerá sobre la misma línea, en cuyo caso las aleaciones tendrán, para su concentración equimolar, una energía de Gibbs de exceso nula, lo que no quiere decir que tengan un comportamiento ideal. Para dicha línea se propone, en términos de la teoría de compensación, el nombre de *línea de energía de Gibbs de exceso nula*.

Para la región situada debajo de esta línea se propone el nombre de *región extraordinaria*, debido al hecho de que, tal y como se ve en la Figura XII.13, no hay en su interior ningún punto representativo de las aleaciones en su fase previa a la fusión de sistemas binarios conocidos. En esta región,  $T_c < T_m$  y, en consecuencia, el término entrópico ( $T_m S^E(X=0.5)$ ) contribuye en mayor grado que el entálpico ( $H^E(X=0.5)$ ) a su energía de Gibbs de exceso equimolar. Por lo tanto, para este tipo de fases su energía de Gibbs de exceso y su entalpía de exceso equimolares tienen signos opuestos. No hay razón física alguna por la que no pueda haber aleaciones sólidas situadas en la región extraordinaria, puesto que un elevado valor (en términos absolutos) de la entropía de exceso para una fase simplemente podría indicar que dicha fase es de naturaleza altamente ordenada ( $S^E < 0$ ) ó altamente desordenada ( $S^E > 0$ ).

## Referencias

- (1) Oonk, H.A.J., Calvet, T., van der Kemp, W.J.M., Verdonk, M.L., **XIX Journées des Équilibres entre Phases**. Eds., Cuervas-Diarte, M.A., Tamarit, J.Ll., Estop, E., p. 355. Barcelona. (1993).
- (2) Mondieig, D., Espeau, P., Robles, L., Haget, Y., Oonk, H.A.J., Cuevas-Diarte, M.A., J. Chem. Soc. Faraday Trans., **93(18)**; 3343 (1997).
- (3) Oonk, H.A.J., Mondieig, D., Haget, Y., Cuevas-Diarte, J. Chem. Phys., **108(2)**; 715 (1998).
- (4) Ritchie, C.D., Sager, W., Prog. Phys. Org. Chem., **2**; 323 (1964).
- (5) Galwey, A.K., **Advances in Catalysis**. Eley, D.D., Pines, H., Weisz, P.B., eds., vol 29, p. 247. Academic Press. New York. (1977).
- (6) Dienes, G.J., J. Appl. Phys., **21**; 1189 (1950).
- (7) Nachtrieb, N.H., Handler, G.S., Acta Metall., **2**; 797 (1954).
- (8) Drye, J.C., J. Phys. C Solid State Physics, **19**; 5655 (1986).
- (9) Boots, H.M.J., de Bokx, P.K., J. Phys. Chem., **93**; 8240 (1989).
- (10) de Bokx, P.K., Boots, H.M.J., J. Chem. Phys., **93**; 8243 (1989).
- (11) Patterson, D., Barbe, M., J. Phys. Chem., **80**; 2435 (1976).
- (12) Robles-Beneyt, L., **Syncrystallisation dans la Famille des n-Alcanes à Chaines Longues (C<sub>18</sub>H<sub>38</sub> à C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>). Alliages Moléculaires et Stockage d'Énergie. Application au Domaine Paramédical**. Tesis Doctoral. Université de Bordeaux I. (1995).
- (13) van der Kemp, W.J.M., Blok, J.G., van Genderen, A.C.G., van Ekeren, P.J., Oonk, H.A.J., Thermochimica Acta, **196**; 301 (1992).
- (14) Calvet, M.T., **Aleaciones Moleculares, Sincristalización en la Serie de Paradihalosustituidos del Benceno**. Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona. (1990).
- (15) Calvet, M.T., Cuevas-Diarte, M.A., Haget, Y., van der Linde, P.R., Oonk, H.A.J., CALPHAD, **15(3)**; 225 (1991).
- (16) López, R., López, D.O., **WINIFIT, a Computer Program for the Thermodynamic Assessment of T-X Liquidus and Solius Datad**. Universitat Politècnica de Catalunya. (1998).



- (17) Jacobs, M.H.G., Oonk, H.A.J., **LIQFIT, a Computer Program for the Thermodynamic Assessment of T-X Liquidus or Solidus Data**. Utrecht University. (1990).
- (18) van der Kemp, W.J.M., Blok, J.B., van der Linde, P.R., Oonk, H.A.J., Schuijff, A., Verdonk, M.L., Thermochimica Acta, **225**; 17 (1993).
- (19) Espeau, P., **Synocrystallisation dans la Famille des Alcanes C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> a C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>. Conception, Élaboration et Characterisation de Nouveaux Materiaux à Changement de Phase a Base d'Alliages Moléculaires, (MCPAM). Application à la Protection Thermique dans de Domaine Agro-Alimentaire**. Tesis Doctoral. Université de Bordeaux I. (1995).
- (20) Barrio, M., **Miscibilidad en Fase Plástica. La Sincristalización entre los Derivados del Neopentano**. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. (1993).
- (21) Tamarit, J.Ll., Barrio, M., López, D.O., Haget, Y., J. Appl. Cryst., **30**; 118 (1997).
- (22) López, D.O., **Polimorfismo en Cristales Plásticos. Sistema Binario Pentaeritritol-Neopentilglicol**. Tesis Doctoral. Universidad Politècnica de Catalunya. (1990).
- (23) Barrio, M., Font, J., López, D.O., Muntasell, J., Tamarit, J.Ll., Chanh, N.B., Haget, Y., Teisseire, M., Guion, J., Alcobé, X., J. Chim. Phys., **89**; 695 (1992).
- (24) Walling, J.F., Halsey, G.D., J. Phys. Chem., **62**; 756 (1958).
- (25) Calvet, M.T., Oonk, H.A.J., CALPHAD, **19**; 49 (1995).
- (26) van Genderen, M.J., Mondieig, D., Haget, Y., Cuevas-Diarte, M.A., Oonk, H.A.J., CALPHAD, **16**; 301 (1992).
- (27) Sellers, C.M., Maak, F., Trans. Met. Soc. AIME, **236**; 457 (1966).
- (28) Okamoto, H., Massalsky, T.B., Bull. Alloy Phase Diagrams, **6**; 229 (1985).
- (29) van der Kemp, W.J.M., Blok, J.G., van der Linde, P.R., Oonk, H.A.J., Schuijff, A., Verdonk, M.L., CALPHAD, **18**; 255 (1994).
- (30) van Braak, J., López, D.O., Salud, J., Tamarit, J.Ll., Jacobs, M.H.G., Oonk, H.A.J., J. Cryst. Growth, **180**; 315 (1997)
- (31) Salud, J., López, D.O., van Braak, J., Barrio, M., Jacobs, M.H.G., Tamarit, J.Ll., Oonk, H.A.J., **XXIV Journées d'Étude des Équilibres entre Phases**. Eds. Kuhnast, F.A., Kuntz, J.J., p. 261. Nancy. (1998).