

**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

# CAPÍTULO I

## CONSIDERACIONES GENERALES

En este capítulo se presentan los conceptos más importantes que se utilizarán en el desarrollo de esta memoria. Dichos conceptos hacen referencia, por un lado, a la estabilidad del cristal molecular y de sus aleaciones, tanto desde el punto de vista termodinámico como desde el punto de vista cristalográfico, así como la correlación que existe entre ambos, puesta de manifiesto empírica y teóricamente, y por otro, se introduce la forma de interpretar los tipos de diagramas de fase que presentan las aleaciones binarias realizadas entre dichos materiales.

### 1.1. El cristal molecular

Los cristales moleculares constituyen un amplio grupo de materiales que se diferencian de las otras sustancias en que sus entidades básicas constitutivas son las moléculas, entendidas éstas como agrupaciones de átomos que mantienen su propia identidad en virtud de que las fuerzas (de corto alcance) que estos átomos se ejercen entre sí (fuerzas intramoleculares) son mucho más intensas que las de largo alcance que las mantienen unidas, formando la estructura del material. No obstante, tanto las unas como las otras juegan un papel importante, no sólo en la estructura, sino también en la estabilidad de este material: las intramoleculares porque determinan las formas y tamaños de las moléculas y las intermoleculares porque determinan el modo en que las moléculas se pueden agrupar, dando lugar a una distribución tridimensional de las mismas. Si el cristal molecular es ordenado, la distribución espacial de las moléculas se repite periódicamente, formando lo que se denomina *red cristalina*. Ahora bien, dicha distribución nunca es perfecta, pues, entre otros factores, está alterada por la agitación térmica de las moléculas en torno a sus posiciones de equilibrio en la red. Además, a diferencia de las estructuras cristalinas formadas por entidades atómicas, la posibilidad de existencia de diferentes orientaciones de las moléculas en la red, así como los

diferentes tipos de conformaciones que se pueden presentar, confieren al cristal molecular una amplia gama de posibilidades en el grado de desorden.

En términos simples, en los cristales moleculares ordenados (a partir de ahora se sobreentenderá que siempre se hará referencia a esta clase de cristales) existen básicamente dos tipos de desorden: el *posicional*, debido a que no existe una periodicidad perfecta de traslación de las moléculas en la red y el *orientacional*, como consecuencia de que las moléculas pueden cambiar su orientación en el espacio.

Existe la posibilidad de sustituir moléculas del entramado cristalino de un determinado material por moléculas de otro material (u otros materiales), de manera que la estructura resultante sea también regular. El tipo de material molecular así generado es una auténtica solución sólida molecular de sustitución a la que también se denomina *aleación molecular*, por analogía con los metales. Esta analogía proviene del hecho que hay propiedades y resultados de la metalurgia clásica que son aplicables a este tipo de soluciones. No obstante, los cristales moleculares y sus aleaciones tienen ciertas particularidades específicas que los diferencian de cualquier otro tipo de material: gran variedad en la forma y el tamaño de las moléculas constituyentes, gran diversidad en el tipo de interacción intermolecular (enlaces de van der Waals, enlaces por puente de hidrógeno...), así como sus posibles estados de movimiento (rotación, vibración), la disposición de las moléculas en la red cristalina, etc.

A todo ello, hay que añadir otro aspecto. Muchos cristales moleculares, al ir aumentando su temperatura a partir de un estado caracterizado por un cierto grado de orden posicional y orientacional, pueden ir pasando por sucesivas fases desordenadas hasta que tiene lugar la fusión del sólido, dando lugar a un estado isotrópico altamente desordenado. Dichas fases reciben el nombre de *mesofases o estados de orden mesomórfico* (1-2), debido a que su grado de desorden es intermedio entre el sólido cristalino y el líquido isotrópico. Este grado de desorden puede ser posicional, orientacional o una combinación de ambos, denominándose *mesofases plásticas* a aquellas fases en las que las moléculas presentan un orden posicional de largo alcance así como desorden orientacional. Los cristales moleculares que presentan este tipo de fases se suelen denominar *cristales plásticos*.

Conceptualmente, Pauling (3) fue el primero en concebir que determinadas transiciones en estado sólido pueden ser explicadas suponiendo que las moléculas en los cristales adquieren un cierto desorden rotacional (u orientacional). Esta posibilidad de rotación

es tanto mayor cuanto mayor sea la compatibilidad existente entre los elementos de simetría de la molécula con los de la red cristalina (4).

Todas estas características hacen que el cristal molecular presente un amplio campo de investigación, tanto fundamental como aplicada, pues sus propiedades físicas pueden ser modificadas al variar la temperatura, la presión y, en el caso de las aleaciones, la composición

Puesto que los materiales en los que se basa la realización de esta memoria son cristales plásticos, se efectuará a continuación una descripción de sus características más importantes.

### I.1.1. Características generales de los cristales plásticos

En el proceso mediante el cual un sólido puede ir adquiriendo gradualmente diversos grados de desorden hasta llegar al estado líquido isótropo, sus moléculas van ganando grados de libertad cuya naturaleza (rotacional o traslacional) depende de su geometría. Si las moléculas tienen una disposición geométrica poco simétrica, no les son fácilmente accesibles grados de libertad rotacionales en su fase cristalina, pero si su geometría es de tipo esférica o globular (como en el caso del tetracloruro de carbono, neopentano, adamantano o alcanfor), pueden ganar esta libertad de rotación tridimensional, lo que les conduce a la formación de las denominadas *fases plásticas cristalinas* (o “estados cristalinos rotacionales”).

Históricamente, fue Timmermans (5) el primero en observar que algunos sólidos constituidos por moléculas de forma globular presentan una transición de fase previa a la fusión. Dicha transición la consideró asociada a un aumento del desorden orientacional de sus moléculas como consecuencia del cual presentan valores bajos de la entropía de fusión, cuyo valor límite fijó en  $2.5 R$  (donde  $R$  es la constante de los gases).

Si bien es cierto que existen moléculas que presentan fases plásticas (también llamadas fases ODIC, Orientationally Disordered Crystals), cuya entropía de fusión es superior al valor (arbitrario) inicialmente fijado por Timmermans, como, por ejemplo, el hexacloroetano (para el cual dicha entropía es de  $2.8 R$ ), no lo es menos que dicha

entropía es sensiblemente mayor que dicho límite para sustancias que carecen de fases plásticas.

Por otra parte, para que una determinada sustancia pueda presentar una fase ODIC no es estrictamente necesario que esté constituida por moléculas con geometría esférica o globular, puesto que dichas fases también están presentes en otras sustancias cuyas moléculas tienen un menor grado de simetría (6-9), aunque contra más se aleja su simetría de la esférica mayor es la anisotropía de forma que presentan, lo que dificulta su capacidad de reorientación (10).

Las propiedades más relevantes de los cristales plásticos, para cuyo tratamiento en mayor detalle se puede acudir a (6,10-11), son las siguientes:

- a) La fusión tiene lugar a temperaturas relativamente altas en comparación con las correspondientes a la de las sustancias constituidas por moléculas similares y que no presentan fases ODIC. Así, por ejemplo, mientras el n-pentano funde a 132 K, el neopentano funde a 257 K.
- b) En general, la variación de entropía correspondiente a la transición de la fase sólida ordenada a la fase ODIC es superior a la de fusión, lo que indica que el desorden en esta fase ODIC es más próximo al existente en la fase líquida que al existente en la fase sólida.
- c) El hecho de que la variación de volumen en la fusión sea muy pequeño, corrobora la suposición de que el movimiento de las moléculas en la fase plástica debe ser similar al que tiene lugar en la fase líquida.
- d) Estos compuestos subliman con facilidad, ya que su punto triple suele situarse a presiones superiores a la atmosférica.
- e) Es muy usual que su fase ODIC presente una red cristalina con elevada simetría. La de tipo cúbico es la más corriente, aunque en sustancias tales como el tetracloruro de carbono (12) es romboédrica.
- f) Los patrones de difracción de rayos X de las fases ODIC se caracterizan por tener un pequeño número de reflexiones con un considerable ensanchamiento de las mismas debido al desorden de orientación.
- g) La presión de extrusión de estas sustancias en su fase ODIC es relativamente pequeña en comparación con la de sus fases sólidas ordenadas. De aquí que a las fases ODIC se las denomine como "plásticas" (13). Sus fases ordenadas, por el contrario, son duras y quebradizas.

## I.2. Estabilidad del cristal molecular.

Una distribución estable de las moléculas en el entramado cristalino ha de cumplir con el criterio general según el cual el equilibrio entre fuerzas intermoleculares corresponde a un mínimo de la energía potencial intermolecular. Dicha magnitud se puede concebir como una función que depende de diferentes parámetros geométricos, relativos tanto a la red como a las moléculas, así como a efectos ligados al desorden. En principio, para unas determinadas dimensiones de la molécula y para unas condiciones dadas de presión y temperatura, dicha función presenta multitud de mínimos, de los cuales uno corresponde a la forma estable en dichas condiciones. Cada mínimo está asociado a una posible forma del cristal molecular. Al variar la temperatura y/o presión, la forma de dicha función se modifica, pudiendo cambiar la magnitud relativa de los mínimos lo suficiente como para que en estas nuevas condiciones otra forma (fase) sea estable. Este hecho, muy común en los cristales moleculares, se conoce como *polimorfismo*.

La estabilidad del cristal molecular en cada una de estas fases se puede analizar tanto desde el punto de vista cristalográfico como termodinámico. A continuación se tratará cada uno de ellos.

Por lo que al punto de vista cristalográfico se refiere, a principios de los años 60 Kitaigorodsky (14) desarrolló un modelo para la energía potencial intermolecular y propuso una representación simplificada del cristal y de su estabilidad. En dicho modelo las moléculas se asimilan a esferas duras, cuyos radios se definen a partir de criterios geométricos, de manera que, en condiciones de equilibrio, la estructura cristalina queda constituida por la distribución de los mínimos de dicha energía en un marco tridimensional que se rige por los dos siguientes principios:

- a) Máximo empaquetamiento, según el cual las moléculas minimizan su energía disponiéndose de tal manera que el volumen de una cualquiera de ellas se ajusta al vacío que existe entre las moléculas vecinas. De esta manera, las moléculas presentan el máximo empaquetamiento con el mínimo espacio vacío entre ellas para una simetría de red dada.
- b) Máxima simetría, según el cual las disposiciones moleculares observadas (redes cristalinas) son las que presentan la máxima simetría compatible con la simetría de las moléculas. Este hecho explica el reducido número de grupos espaciales presente en los cristales moleculares (así, en el caso de moléculas orgánicas, más de la mitad de sus

estructuras cristalinas ordenadas son del tipo  $P2_1/c$ , de baja simetría, hecho que les confiere gran anisotropía).

El grado de empaquetamiento de las moléculas en la red, en una determinada fase, se puede cuantificar mediante el llamado *coeficiente de empaquetamiento o compacidad*,  $\xi$ , definido como:

$$\xi = \frac{V_m}{V/Z} \quad [I.1]$$

donde  $V_m$  es el volumen de la molécula aislada y  $V/Z$  el volumen que ocupa la molécula en la red cristalina ( $V$  es el volumen de la celda unidad de la red y  $Z$  es el número de moléculas por celda unidad). Para cristales moleculares, este coeficiente está situado en el rango de 0.65-0.77, del mismo orden que el coeficiente de empaquetamiento compacto de esferas duras, cuyo valor es 0.74 (15).

Como propiedades más importantes de dicho coeficiente cabe mencionar las siguientes:

- \* Si la forma de la molécula es tal que su disposición en la red no puede generar un coeficiente de empaquetamiento superior a 0.6, entonces se puede predecir que una disminución de la temperatura dará lugar a una vitrificación de la sustancia(16).
- \* Una pérdida de simetría en la celda cristalina irá siempre acompañada de una disminución de  $\xi$ .
- \* Para sustancias que presentan estructuras análogas, contra mayor sea su compresibilidad, menor es  $\xi$ .

Por lo que hace referencia al aspecto termodinámico, es bien conocido que la fase estable, a una presión y temperatura dadas, es aquella para la cual la función de Gibbs es mínima. Así, si en estas condiciones  $\alpha$  es la fase estable, la función de Gibbs asociada a la misma,  $G^\alpha$ , respecto a la de otra posible fase  $\beta$ ,  $G^\beta$ , será tal que:

$$G^\alpha(T,P) < G^\beta(T,P) \quad [I.2]$$

La transición entre ambas fases, si es que existe, se efectúa a una temperatura  $T = T_{\alpha \rightarrow \beta}$  (Figura I.1) tal que, para una presión  $P$  dada;

$$G^\alpha(T,P) = G^\beta(T,P)$$

[I.3]

De la misma manera se pueden definir transiciones metaestables como, por ejemplo, la  $T_{\alpha \rightarrow l}^{(m)}$  (Fig. I.1).

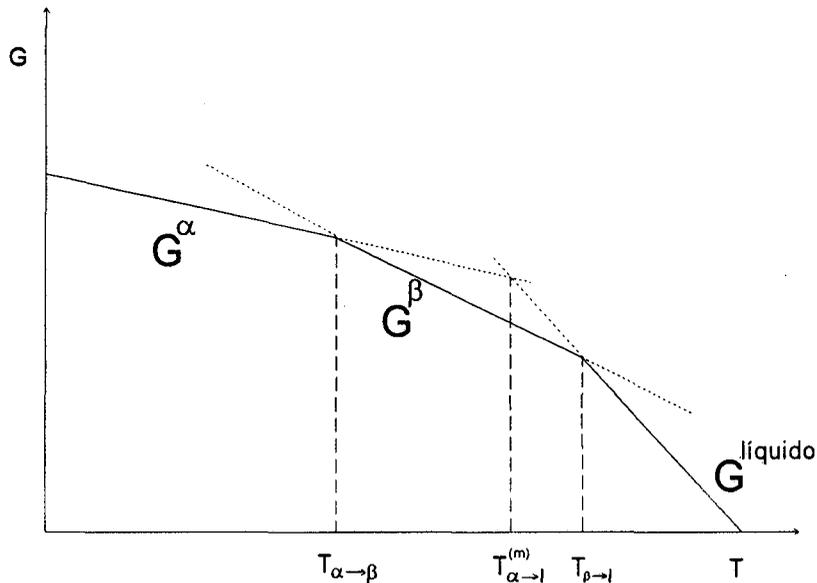


Figura I.1. Curvas de energía libre de Gibbs, a presión constante, relativas a las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y líquida de un posible cristal molecular.  $T_{\alpha \rightarrow l}^{(m)}$  es la temperatura de equilibrio entre la fase metaestable  $\alpha$  y la fase líquida.

### I.3. Aleaciones moleculares

Ya se ha comentado que existen situaciones en las que en el edificio cristalino pueden cohabitar moléculas de dos o más especies diferentes, de manera que estén aleatoriamente distribuidas en toda la estructura, independientemente de su naturaleza. Estrictamente hablando, son soluciones sólidas moleculares de sustitución a las que se ha denominado aleaciones moleculares o *cristales mixtos*.

También se ha comentado que la posibilidad de modificar sus propiedades en función de las condiciones ambientales y de su composición ha hecho despertar su interés, tanto

desde el punto de vista fundamental, que es el que aquí se tratará, como el aplicado. El interés en la investigación fundamental se centra en los siguientes aspectos, todos ellos muy relacionados:

\* Estudio, en función de la temperatura, de la formación de aleaciones moleculares en todo el rango de concentraciones o en dominios limitados. Ello comporta la caracterización, tanto cristalográfica como térmica de las diferentes fases, así como del estudio de las diversas transiciones entre las mismas.

\* Establecimiento de criterios cristalográficos y/o termodinámicos que predigan, la formación y estabilidad de aleaciones moleculares (establecimiento de criterios de predicción).

\* Estudio de la naturaleza de las interacciones intermoleculares, como uno de los factores que contribuye a la estabilidad de la distribución espacial de las moléculas, a la vez que puede ser de gran utilidad en los aspectos tratados en los puntos anteriores.

\* Predicción de propiedades que caracterizan las aleaciones moleculares con mínima información.

Puesto que en la presente memoria se tratarán aleaciones moleculares binarias, el formalismo utilizado para designarlas es del mismo tipo que el empleado para las aleaciones metálicas:  $A_{1-x}B_x$ , donde **A** y **B** son los materiales moleculares de partida (componentes) y **X** la fracción molar del componente con mayor punto de fusión (**B**). Desde el punto de vista microscópico, una aleación molecular consiste en una red cristalina del mismo tipo que las moléculas de uno o ambos componentes, en donde se encuentran distribuidas al azar en los diferentes puntos de la red en proporción a su concentración .

El problema fundamental a resolver en las aleaciones moleculares objeto de estudio, es determinar cuándo dos cristales moleculares **A** y **B** formarán aleación en unas determinadas condiciones de temperatura y presión y si los dominios de existencia serán amplios o estrechos en todo el rango de concentraciones. La presión se tomará como constante e igual a la atmosférica en lo que concierne al desarrollo de esta memoria.

A continuación se estudiarán las condiciones que han de cumplir los componentes de partida **A** y **B** para que sus moléculas puedan “convivir” en un único entramado cristalino (*sin cristalización*).

#### I.4. Estabilidad de las aleaciones moleculares

Al igual que para el caso de los cristales moleculares, el tratamiento de la estabilidad de las aleaciones moleculares se hará tanto desde el punto de vista termodinámico como cristalográfico.

##### I.4.1. Punto de vista termodinámico

Desde el punto de vista termodinámico, el término aleación molecular se aplica a lo que normalmente se denomina fase homogénea. Cada fase, en la Termodinámica del Equilibrio, se caracteriza por su función de energía de Gibbs molar,  $G(P,T,X)$ , dependiente de la presión, temperatura y fracción molar. Puesto que se considerará solamente la existencia y estabilidad de las aleaciones moleculares a presión atmosférica, para una determinada fase, la función de Gibbs molar se expresará en función de la temperatura y de la composición. La forma más simple de hacerlo es:

$$G(T,X) = G^{\text{id}}(T,X) + G^{\text{E}}(T,X) \quad \text{[I.4]}$$

donde el término  $G^{\text{id}}(T,X)$ , (Fig. I.2), corresponde a la función de Gibbs de una solución ideal, entendiéndose por tal aquella en la que las moléculas de **A** y **B** son completamente intercambiables en el interior de la red cristalina, es decir, la energía de permutación entre dos tipos de moléculas es nula y, en consecuencia, la energía interna del cristal permanece inalterada. Por el contrario, la formación de dicha solución ideal conlleva un aumento del desorden estadístico, existiendo un aumento de la entropía denominada *entropía de mezcla* (análoga a la que acompaña a la mezcla de gases ideales). Por su parte, el término  $G^{\text{E}}(T,X)$ , denominado *energía de Gibbs molar de exceso*, representa la medida de la desviación de una solución real respecto a la idealidad. Puesto que ya es conocido que  $G^{\text{id}}(T,X)$  es siempre de tipo convexo, la forma definitiva de la función de Gibbs dependerá de la del término  $G^{\text{E}}(T,X)$ .

La condición de estabilidad de una determinada fase a una temperatura determinada es:

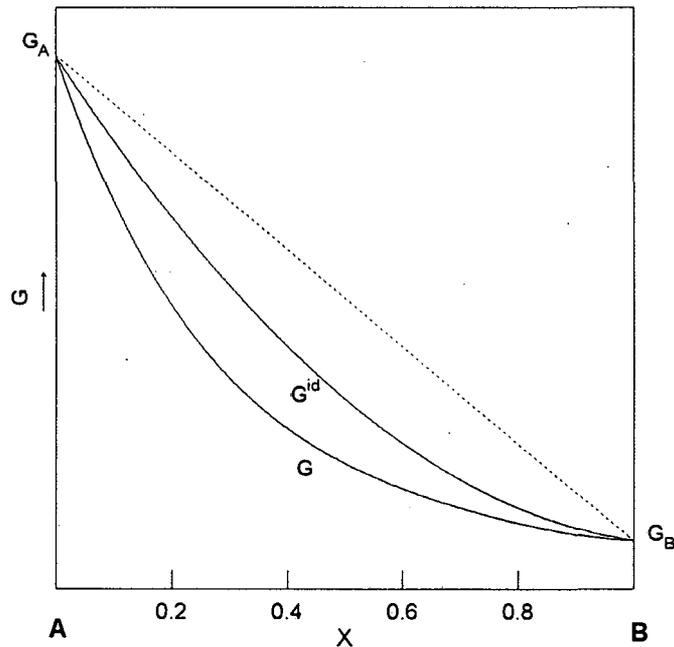


Fig. I.2. Representación de la función de Gibbs molar para una fase a una determinada temperatura.

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial X^2} \right)_{T,p} > 0 \quad [I.5]$$

lo que requiere que la función de Gibbs siempre tenga el aspecto representado en la Figura I.2 y, por tanto, la solución ideal siempre será estable si a una determinada temperatura, su función de Gibbs es la menor posible de entre todas las otras posibles formas en que se pueda presentar.

Si a una determinada temperatura,  $G^E(T,X)$  da lugar a una función de Gibbs como la mostrada en la Figura I.3a, en donde la curva presenta dos mínimos y un máximo, la fase caracterizada por esta función de Gibbs molar es inestable para composiciones comprendidas entre  $X_P$  y  $X_Q$ , pues no se satisface el criterio de estabilidad anteriormente mencionado, tal y como se puede ver en la Figura I.3b. Analizando con mayor detenimiento la Figura I.3a, se puede observar que:

\* Para composiciones  $X$  tales que  $X_A^\alpha \leq X \leq X_B^\alpha$ , el mínimo valor de la función de Gibbs no corresponde a la curva trazada, sino a la recta tangente entre las composiciones límite  $X_A^\alpha$  y  $X_B^\alpha$ . Todo ello es indicativo de una coexistencia de las

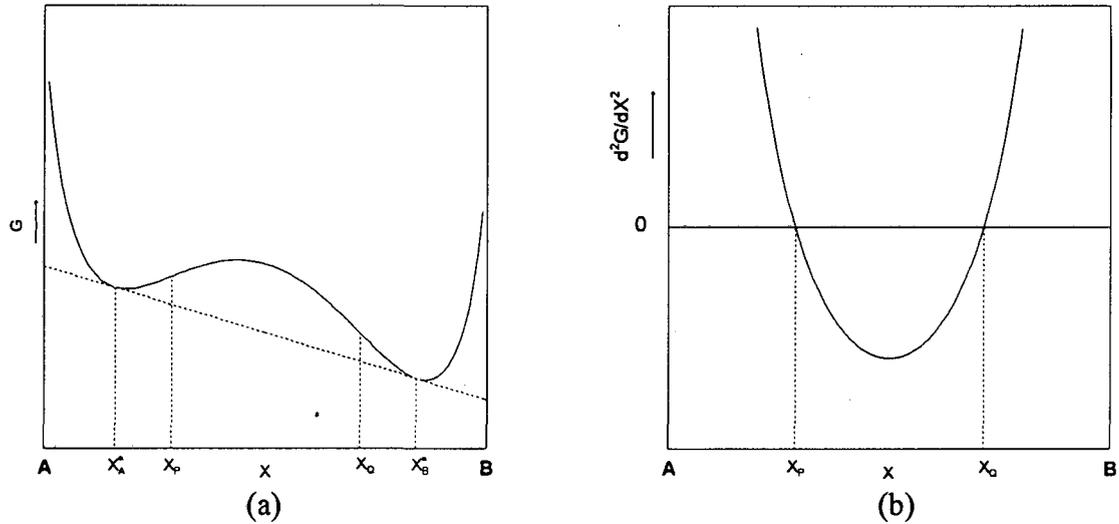


Figura I.3. (a) Función de Gibbs representativa de aleaciones no estables a una determinada temperatura. (b) Evolución de la segunda derivada de la función de Gibbs con la composición.

aleaciones límite  $\alpha_A$  y  $\alpha_B$  en equilibrio.

\* Para composiciones  $X$  tales que  $X \leq X_A^\alpha$  y  $X \geq X_B^\alpha$ , el mínimo valor de la función de Gibbs corresponde a la propia curva de Gibbs, existiendo así una única fase en equilibrio.

Otra situación en la que un sistema binario presenta coexistencia bifásica en equilibrio a una determinada temperatura, tiene lugar cuando las curvas de Gibbs relativas a dos fases distintas  $\alpha$  y  $\beta$ ,  $G^\alpha(T, X)$  y  $G^\beta(T, X)$ , presentan, una disposición como la que se muestra en la Figura I.4. En ella se puede observar que para composiciones  $X$  tales que  $X \leq X_e^\alpha$  ó  $X \geq X_e^\beta$  existe una única fase en equilibrio, mientras que para composiciones tales que  $X_e^\alpha \leq X \leq X_e^\beta$  habrá coexistencia de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ .

En virtud de todo lo comentado, es preciso destacar dos hechos fundamentales respecto a la estabilidad de las aleaciones moleculares, desde un punto de vista termodinámico:

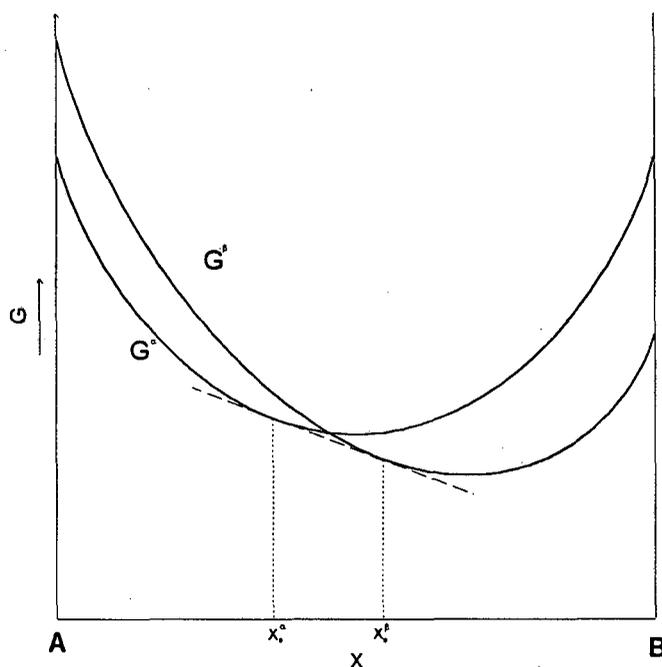


Figura I.4. Intersección de las funciones de Gibbs molares representativas de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  a una determinada temperatura.

1.- La estabilidad de una aleación molecular viene determinada por la función de Gibbs molar, o más concretamente, por la función de Gibbs molar de exceso.

2.- A partir de las representaciones realizadas en la Fig.I.3a y en la Fig.I.4, se pueden calcular teóricamente los dominios de coexistencia entre fases a cada temperatura, es decir, se puede calcular el diagrama de fases binario. Por supuesto, para ello es necesario construir las funciones de Gibbs molares de cada fase, lo que supone determinar sus correspondientes funciones de Gibbs molares de exceso.

Hay que señalar, finalmente, que un conocimiento en profundidad de la función de Gibbs molar de exceso permitiría efectuar indagaciones sobre los posibles factores involucrados en la formación de aleaciones moleculares, tales como la interacción intermolecular, la distorsión de la red cristalina y el desorden asociado a la sustitución de una molécula de un componente por la del otro, así como proporcionar información de tipo cuantitativo sobre los mismos. De acuerdo con Kitaigorodsky (15), la energía de Gibbs molar de exceso de una solución sólida ha de contener términos relacionados con los procesos energéticos relativos a la diversidad de fenómenos que tienen lugar en la red cristalina como consecuencia de la introducción en la misma de moléculas de otra

especie diferente, tales como: distorsión y vibración de la red, potenciales de interacción intermolecular, orden conformacional y orientacional, distribución electrónica, etc. Aunque en función del tipo de sustancias, algunos son menospreciados frente a los otros, toda la información que sobre ellos se ha obtenido se basa en el conocimiento de la estructura cristalina y la modelización del tipo de interacción existente entre las moléculas dispuestas en dicha estructura.

#### I.4.2. Punto de vista cristalográfico

Desde el punto de vista cristalográfico, el tratamiento de la formación de soluciones sólidas de sustitución tiene su origen en el modelo geométrico de empaquetamiento compacto propuesto por Kitaigorodsky (17). En este modelo, los factores a tener en cuenta a la hora de predecir la solubilidad mutua de compuestos orgánicos son: el tamaño y forma de sus moléculas, la tendencia a su empaquetamiento máximo y la simetría de sus redes cristalinas, siendo los dos primeros los que juegan el papel prioritario en la solubilidad de las sustancias. Kitaigorodsky considera que para que dos sustancias orgánicas formen soluciones sólidas, sus moléculas han de ser similares en tamaño y forma. Para cuantificar esta similitud introduce el coeficiente  $\varepsilon_K$  definido como:

$$\varepsilon_K = 1 - \frac{\Delta_K}{\Gamma_K} \quad [I.6]$$

donde  $\Delta_K$  y  $\Gamma_K$  son, respectivamente, el volumen de no recubrimiento y el volumen recubierto o común cuando las moléculas de cada componente se superponen de manera que su volumen común sea máximo. Para Kitaigorodsky, este coeficiente describe el grado de similitud entre las moléculas de ambos componentes y lo denomina *coeficiente de homeomorfismo molecular*, debido a que establece comparaciones geométricas entre forma y tamaño de las moléculas aisladas. El máximo valor de  $\varepsilon_K$  es la unidad, que se da en el caso de que las moléculas sean exactamente iguales en forma y tamaño, y disminuye a medida que aumentan sus diferencias entre estas características. Para

valores de  $\epsilon_K < 0.8$  la experiencia indica que no existe miscibilidad total (formación de solución única). Sin embargo, también puntualiza que si “ $\epsilon_K$  está cerca de la unidad, no se puede concluir nada” (15). La consideración geométrica de la solubilidad la entiende de manera que cuando el lugar que ocupa una molécula anfitriona (de disolvente) en la red es ocupado por una molécula huésped (de soluto), si la parte del volumen no superpuesto ocupa un lugar de la red en donde el empaquetamiento es bajo, entonces no habrá contracción apreciable en las distancias intermoleculares y, en consecuencia, se posibilita la existencia de solubilidad. Por el contrario, cuando el volumen no superpuesto ocupe un lugar en donde el empaquetamiento es elevado, entonces las distorsiones que se crean en la red son grandes y la solubilidad no es posible. La regla de solubilidad la enuncia de la siguiente forma: la molécula del componente **A** se “disolverá” en la red cristalina de moléculas **B** sólo si  $\epsilon_K > 0.8$  y si la sustitución de una molécula de **A** por la de **B** no “perturba significativamente” el empaquetamiento de la estructura cristalina, entendiendo por perturbación significativa la asociada a la variación en un 10-15% de las distancias intermoleculares en la sustitución. Se puede decir pues que la solubilidad es mayor contra menor es la “distorsión” provocada en el empaquetamiento de las moléculas del soluto.

A esta regla de solubilidad Kitaigorodsky añade dos reglas adicionales: la primera es que la solubilidad es imposible si la sustitución implica la ruptura de enlaces por puente de hidrógeno en la estructura cristalina, y la segunda se refiere a que el empaquetamiento molecular no se ve afectado en el caso de que las moléculas tengan momento dipolar neto nulo o que el cristal como un todo tenga momento dipolar nulo, por lo que en estas condiciones la solubilidad también es posible.

La aplicación de los criterios de Kitaigorodsky a aleaciones binarias realizadas con el naftaleno y sus  $\beta$ -derivados (18) ha demostrado que un elevado valor de  $\epsilon_K$  no es condición necesaria ni suficiente para obtener sincristalización total. Para ello basta observar los valores de este coeficiente calculados según el método de Kitaigorodsky para este tipo de sistemas binarios, mostrados en la Tabla I.1.

El naftaleno y sus  $\beta$ -derivados, a temperatura ambiente, son compuestos isoestructurales a temperaturas cercanas a la fusión, presentando todos ellos una fase monoclinica con grupo espacial  $P2_1/a$  y cuatro moléculas por celda unidad (forma I) previa a la fusión. Si bien es cierto que estos compuestos muestran otras formas

$\epsilon_m$ (a T = 293 K)	Sistema	Sincristalización	$\epsilon_K$
0.99	SH-Br	Total	0.97
0.98	CH <sub>3</sub> -SH	Total	0.95
0.97	CH <sub>3</sub> -Br	Total	0.95
0.96	Cl-CH <sub>3</sub>	Total	0.95
0.96	Cl-Br	Total	0.95
0.96	Cl-SH	Total	0.97
0.92	F-Cl	Total	0.92
0.88	F-CH <sub>3</sub>	Total	0.86
0.88	F-Br	Total	0.86
0.87	F-SH	Total	0.88
0.86	H-CH <sub>3</sub>	No Total	0.88
0.78	H-F	No Total	0.98
0.70	H-Cl	No Total	0.89
0.68	H-Br	No Total	0.84
0.68	H-SH	No Total	0.85

Tabla I.1. Valores de  $\epsilon_K$  y  $\epsilon_m$  para la serie del naftaleno (H) y sus  $\beta$ -derivados (19).

estables a más bajas temperaturas (II, III, etc.) el estudio de la solubilidad entre sus formas I demuestra que la miscibilidad es sólo parcial cuando se trata de combinaciones entre el naftaleno y uno cualquiera de sus  $\beta$ -derivados, dándose, en cambio, solubilidad total mutua entre éstos últimos. De acuerdo con el valor de  $\epsilon_K$ , la regla de solubilidad no puede servir como criterio para clasificar estos sistemas en función de la miscibilidad observada, ya que sistemas con un valor muy elevado de  $\epsilon_K$  (0.98 para el caso H/F) no presentan sincristalización total y, en cambio, sistemas con un valor de  $\epsilon_K$  más propenso a presentar miscibilidad parcial (caso del sistema F/CH<sub>3</sub>, por ejemplo), muestran sincristalización total. Una situación similar se da en los derivados paradisubstituidos (19) y trisubstituidos del benceno (20-21).

Por otra parte, el coeficiente de homeomorfismo molecular presenta dos importantes inconvenientes: es independiente de la temperatura, dado que no permite predecir la sincristalización en sistemas binarios cuyos componentes presentan polimorfismo y refleja muy pobremente las interacciones entre las moléculas de tipo A y las de tipo B.

No obstante, a pesar de sus deficiencias como criterio predictivo, ha servido históricamente para la agrupación de los compuestos en series, en el sentido de que en función del valor de dicho coeficiente se pueden escoger aquellos compuestos que pueden representar una aptitud potencial para la formación de aleaciones moleculares. A raíz de los estudios realizados con los derivados del naftaleno antes mencionados, se intentó buscar otro criterio predictivo de sincristalización que, además de la geometría de las moléculas, tuviera en cuenta sus interacciones en la red cristalina y su variación con la temperatura (para dar cuenta del polimorfismo existente en los cristales moleculares). Para ello se estableció un nuevo concepto de isomorfismo basado en la similitud geométrica entre las celdas cristalinas unidad. El parámetro que caracteriza este grado de similitud es el llamado *coeficiente de homeomorfismo cristalino*,  $\varepsilon_m$ , que, por analogía con el método de comparación propuesto por Kitaigorodsky, se calcula superponiendo celdas cristalinas unidad de ambos componentes a una temperatura dada, de tal manera que su volumen de recubrimiento sea máximo. Este nuevo coeficiente se define como:

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\Delta}{\Gamma} \quad [I.7]$$

en donde  $\Delta$  es el volumen no recubierto y  $\Gamma$  el volumen común. Al igual que para  $\varepsilon_K$ ,  $\varepsilon_m$  será la unidad cuando las redes cristalinas de **A** y **B** sean idénticas y disminuirá a medida que éstas se diferencien.

Este nuevo coeficiente permitió explicar coherentemente los diferentes grados de miscibilidad observados para el naftaleno y sus  $\beta$ -derivados (Tabla I.1), pero argumentos similares a los dados para  $\varepsilon_K$  hacen inviable considerar a  $\varepsilon_m$  como elemento predictivo para la miscibilidad observada en las aleaciones binarias cuyos componentes pertenecen a la serie de los paradihalo y trihalosustituidos del benceno (19-21).

En un intento de profundizar en la sincristalización, Haget et al. (22) actualizaron el concepto de isomorfismo, basándolo en la noción de continuidad de las características termodinámicas (por ejemplo, la función de Gibbs) y cristalográficas (por ejemplo, los parámetros de la celda unidad) entre una forma cristalina de **A** y una forma cristalina de **B** y establecen que dos compuestos son isomorfos si es posible pasar de uno a otro a través de todo el rango de concentraciones sin discontinuidad y mediante una sucesión de estados de equilibrio homogéneos (existencia de una única fase), no excluyéndose la

posibilidad de existencia de estados metaestables.

La aplicación de este nuevo concepto de isomorfismo se puede resumir considerando las dos siguientes situaciones tipo (Figura I.5)

### 1.- Miscibilidad total entre A y B (Fig. I.5a)

Esta situación comporta que

- \* existen aleaciones en todo el rango de concentraciones.
- \* para cada temperatura  $T_1$  hay una evolución continua de los parámetros cristalinos  $p_i$ , desde  $X = 0$  hasta  $X = 1$ .
- \* para cada temperatura  $T_1$  sólo es necesaria una curva de energía de Gibbs para representar la estabilidad de las aleaciones.

Todas estas propiedades definen que A y B sean isomorfos.

### 2.- Miscibilidad parcial entre A y B.

Si a una determinada temperatura  $T_1$  existen dos dominios de miscibilidad separados por un dominio bifásico en el que coexisten las aleaciones límite  $X_A^\alpha$  y  $X_B^\alpha$  (ó  $X_B^\beta$ ), se pueden diferenciar dos casos:

2.1. (Figura I.5b). Esta situación comporta que:

- \* los parámetros cristalinos varían continuamente desde A hasta  $X_A^\alpha$  y desde  $X_B^\alpha$  hasta B. Existe discontinuidad entre los parámetros de  $X_A^\alpha$  y  $X_B^\alpha$  pero es muy pequeña, pudiéndose trazar una curva correspondiente a las aleaciones metaestables que una  $X_A^\alpha$  y  $X_B^\alpha$ , o
- \* la estabilidad de todas las aleaciones puede ser descrita por una sola curva de energía de Gibbs, pero ésta presenta dos puntos de inflexión, con dos mínimos y un máximo.



En este caso, A y B pueden ser considerados como isomorfos, pero su grado de isomorfismo no es suficiente para asegurar la miscibilidad total entre A y B.

2.2. (Figura I.5c). Ahora se tiene que:

\* los parámetros cristalinos desde A hasta  $X_A^\alpha$  y desde  $X_B^\beta$  hasta B varían continuamente, pero la discontinuidad de los mismos es importante.

\* no es suficiente una única curva de la función de Gibbs para dar cuenta de la estabilidad de todas las aleaciones a la temperatura  $T_1$ . Son necesarias dos curvas,  $G^\alpha$  y  $G^\beta$ , representativas de las aleaciones de tipo  $\alpha$  y de las de tipo  $\beta$ , respectivamente.

\* las composiciones de las dos fases en equilibrio  $X_A^\alpha$  y  $X_B^\beta$  se obtienen mediante la igualdad de los potenciales termodinámicos de cada fase.

En este caso los cristales moleculares A y B no son isomorfos.

Si el isomorfismo entre dos fases de dos cristales moleculares ha sido previamente establecido (por ejemplo, mediante técnicas calorimétricas y difractométricas), el coeficiente de homeomorfismo cristalino representa el grado de isomorfismo, denotándose por  $\varepsilon_m^i$ . En este caso dos cristales moleculares pueden ser isomorfos, pero su grado de isomorfismo cristalino puede no ser suficiente para que existan aleaciones moleculares en todo el rango de concentraciones. En principio, parece ser que ambos coeficientes ( $\varepsilon_m$  ó  $\varepsilon_m^i$ ) engloban los diferentes factores que gobiernan las disposiciones de las moléculas en la red cristalina, tales como la forma y tamaño de las moléculas, las interacciones intermoleculares y los efectos relacionados con el orden. Valores elevados de  $\varepsilon_m$  (superiores a 0.8) indicarían que la posibilidad de que A y B sean isomorfos es elevada, aunque no lo asegura (23). Desde un punto de vista predictivo, el coeficiente  $\varepsilon_m$  presenta, como mínimo, dos ventajas respecto del  $\varepsilon_K$ : por una parte, tiene en cuenta el entorno en el que se encuentra la molécula (interacciones intermoleculares y efectos de desorden) y, por otra parte, es un coeficiente que depende de la temperatura, lo que permite que se pueda aplicar a cristales moleculares que presenten polimorfismo.

Es preciso efectuar un comentario sobre la utilidad de dichos coeficientes en lo que hace referencia al estudio de la formación de soluciones binarias entre componentes

derivados del neopentano mediante la sustitución de uno o más radicales metil ( $-\text{CH}_3$ ) por radicales hidroximetil ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), nitro ( $-\text{NO}_2$ ) o amino ( $-\text{NH}_2$ ), en su fase ODIC, que es donde se centra la realización de la presente memoria.

El estudio de este tipo de soluciones se inició hace ya algunos años en el seno del Grup d'Aliatges Moleculars de la Universitat Politècnica de Catalunya y ha llevado a la conclusión de que dichos coeficientes no tienen ninguna o casi ninguna utilidad predictiva de cara a la solubilidad en la fase ODIC de los componentes (24-25).

Es bien conocido el polimorfismo que presenta este tipo de sustancias. Ello trae como consecuencia una gran variedad en sus diagramas de fase binarios, que se caracterizan por poseer fases ODIC en las cuales o bien hay solubilidad total en un amplio rango de temperaturas, o bien existe un pequeño dominio en concentración en donde dicha solubilidad no es posible. Por lo que hace referencia a sus fases sólidas ordenadas, en general esta solubilidad es muy limitada en la mayoría de los diagramas experimentalmente determinados.

Para las fases ODIC de los sistemas binarios en los que ambos componentes son solubles en todas las proporciones, la utilidad del coeficiente  $\epsilon_K$  con carácter predictivo es nula puesto que, al no depender de la temperatura, no es capaz de conjugar la nula o quasi nula solubilidad que muestran algunos de estas sustancias a baja temperatura (en sus fases sólidas ordenadas) con la solubilidad total exhibida a alta temperatura (en sus fases ODIC). Además, puesto que en las fases ODIC existe desorden orientacional, la evaluación de los volúmenes de recubrimiento y de no recubrimiento moleculares pierde su sentido, pues en dichas fases no se dispone de la molécula en su forma estacionaria, sino dinámica.

Por lo que al coeficiente  $\epsilon_m$  se refiere, la experiencia (24-25) pone de manifiesto que, para las fases ODIC estudiadas, su valor es muy elevado (cercano a la unidad), por lo que su carácter predictivo pierde efectividad.

Desde el punto de vista genérico, aunque los criterios en los que se basan  $\epsilon_m$  y  $\epsilon_K$  no permiten asegurar la sincristalización total (solubilidad mutua en todas las proporciones), al menos ofrecen un límite inferior para la generación de soluciones sólidas continuas entre ambos componentes en cualquier fase.

Parece pues que la continuación lógica en el establecimiento de un criterio predictivo necesite de una conjunción de los aspectos cristalográfico y termodinámico.

## I.5. Correlación Cristalográfica-Termodinámica

Teniendo en cuenta que en la determinación experimental de los diagramas de fase las dos técnicas utilizadas en esta memoria son las referentes a la obtención de las características termodinámicas y cristalográficas de las aleaciones, se ha intentado compaginar estos dos aspectos en la interpretación de la sincristalización.

De acuerdo con lo expuesto en apartados anteriores, la caracterización termodinámica de las aleaciones moleculares está totalmente determinada por la función de Gibbs molar de exceso,  $G^E$ , que cuantifica la desviación del comportamiento de una solución real respecto a su comportamiento ideal.

Por otra parte, desde el punto de vista cristalográfico, la desviación respecto al comportamiento ideal se puede representar mediante el coeficiente de homeomorfismo cristalino,  $\epsilon_m$ , que expresa el grado de similitud existente entre las redes cristalinas de los componentes A y B de la aleación.

Todo ello parece sugerir una relación entre  $G^E$  y  $\epsilon_m$ . Dicha relación ha sido puesta de manifiesto desde un punto de vista empírico, aunque existen evidencias teóricas claras sobre la misma.

Seguidamente se expone la información experimental existente hasta la realización de la presente memoria y posteriormente se realizará una revisión, no exhaustiva, de diferentes modelos estadísticos de soluciones moleculares que evidencian dicha relación.

### I.5.1. Evidencias empíricas

Dentro del campo de las aleaciones moleculares orgánicas, la experiencia demuestra que la formación de soluciones sólidas binarias sólo es posible entre aquellos componentes A y B que pertenezcan a un grupo de sustancias químicamente coherente (26), entendiendo como tales las que disponen de interacciones intermoleculares similares.

De acuerdo con Oonk et al (26), hay dos factores a tener en cuenta a la hora de estudiar la sincristalización: uno es de carácter geométrico y el otro es de carácter químico. El primero hace referencia al espaciado intermolecular en la red cristalina y se puede

cuantificar mediante el coeficiente  $\epsilon_m$ , mientras que el segundo está relacionado con la diferencia en la naturaleza química de los componentes y no es cuantificable. Dentro de un grupo de sustancias químicamente coherentes, tal como el de los  $\beta$ -derivados del naftaleno, el primero es de la máxima importancia, mientras que el segundo juega un papel más secundario.

El primer trabajo experimental relativo a la correlación empírica cristalográfico-termodinámica dentro del campo de los cristales moleculares es el correspondiente a la sincristalización entre las formas I(monoclínica) de 15 sistemas binarios formados por el naftaleno y sus  $\beta$ -derivados (26).

Utilizando los datos cristalográficos y termodinámicos relativos a dichas aleaciones, en la Figura I.6 se muestra la variación de la energía de Gibbs de exceso, para la composición equimolar, entre la fase monoclínica y el estado líquido,  $\Delta G^E(X=0.5) = G^{E,L}(X=0.5) - G^{E,M}(X=0.5)$ , en función de  $\epsilon_m$ . En dicha figura se pone de manifiesto la importancia de los factores químico y geométrico anteriormente mencionados. De acuerdo con las posibles interacciones intermoleculares, parece vislumbrarse un agrupamiento de los sistemas en función de la naturaleza química de las moléculas que constituyen sus redes cristalinas, determinada básicamente por el radical sustituido. De esta manera, cabe considerar los siguientes grupos de sistemas: uno constituido por derivados  $\beta$ -halogenados (el grupo SH se puede asimilar a un halógeno), otro por el naftaleno y un derivado  $\beta$ -halogenado, otro por un derivado  $\beta$ -halogenado y el metilnaftaleno y finalmente el sistema naftaleno/metilnaftaleno. De la distribución, así entendida, parece entreverse una relación lineal entre  $\Delta G^E(X = 0.5)$  y  $\epsilon_m$  dentro de todos los grupos. Considerando que dentro de cada uno de los grupos el comportamiento químico es similar y variable el geométrico ( $\epsilon_m$ ), se podría decir que la naturaleza de las interacciones mixtas tiene un efecto independiente del grado de similitud de los constituyentes, de manera que contra menor es la similitud de las redes cristalinas ( $\epsilon_m$  más se aleja de la unidad), mayor es la energía de Gibbs de exceso en la fase sólida para aquellos sistemas cuya fase líquida se aproxime al comportamiento ideal ( $G^{E,L} = 0$ ).

Ello está de acuerdo con lo esperado, ya que cuanto menor es  $\epsilon_m$  más costosa es la introducción de las moléculas de un componente en la red cristalina del otro, lo que corresponde a un incremento en la energía, es decir, a una energía de Gibbs de exceso.

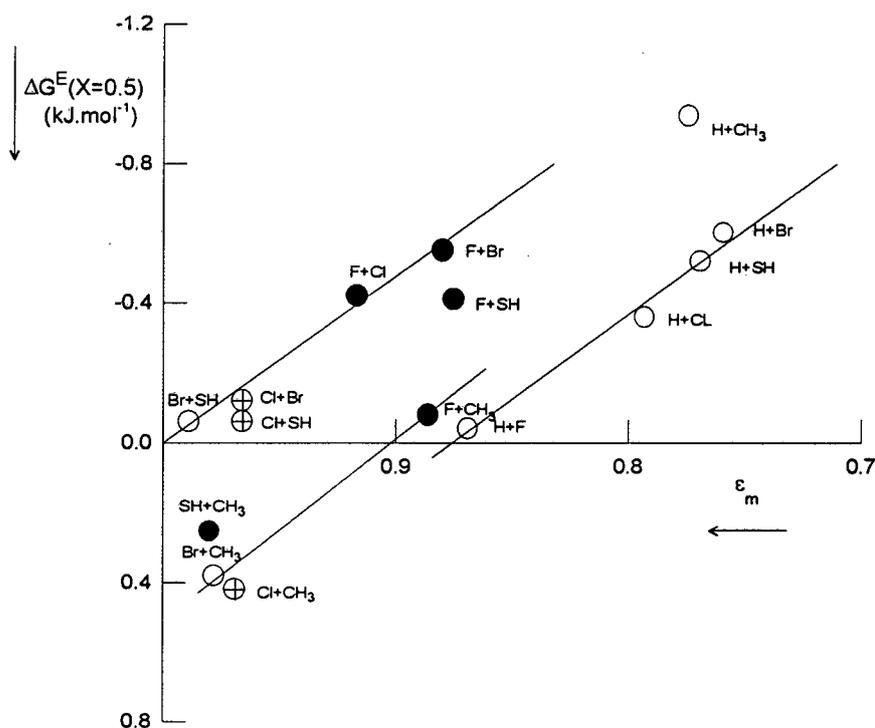


Figura I.6. Variaciones de la energía de Gibbs molar de exceso, obtenidas a partir del diagrama de fases, en función del grado de isomorfismo cristalino, para 15 sistemas binarios formados por el naftaleno y sus  $\beta$ -derivados (19,23).

positiva en la solución sólida

Un segundo estudio respecto a la correlación entre magnitudes termodinámicas y exotermodinámicas (cristalográficas) lo ha constituido la sincristalización entre fases cristalinas monoclinicas de cinco derivados para-dihalogenados del benceno: p-bromoclorobenceno, p-cloriodobenceno, p-dibromobenceno, p-diclorobenceno y p-bromiodobenceno (19,20,27). Se han realizado 10 sistemas binarios entre este tipo de compuestos y en base a los datos experimentales cristalográficos y térmicos, junto con el análisis termodinámico de los mismos, se obtiene la representación gráfica de la Figura I.7, donde  $\Delta G^E(X = 0.5)$  es la variación de la función de Gibbs de fusión a la composición equimolar.

Un tercer tipo de sustancias químicamente coherentes entre los que se ha intentado establecer una correlación termodinámica/exotermodinámica ha sido la serie de los alcanos ( $C_nH_{2n+2}$ ), a través de la caracterización de diagramas de fase del tipo

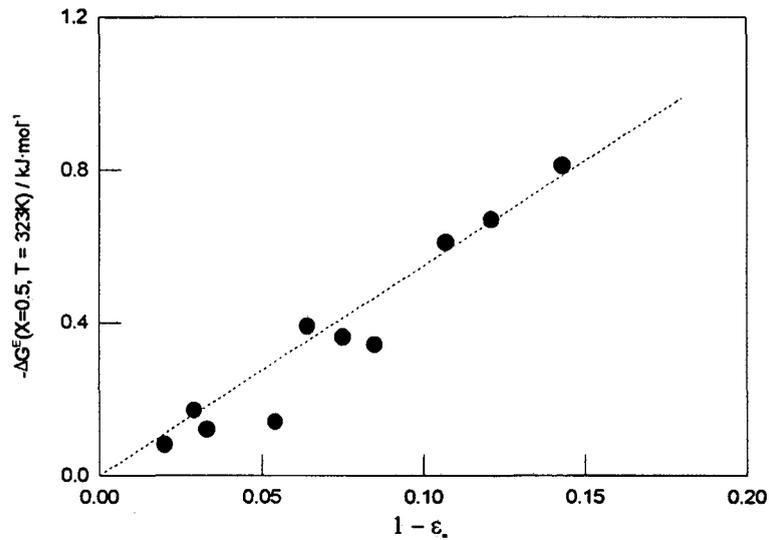


Figura I.7. Diferencias de energías de Gibbs de exceso, entre la fase líquida y la fase previa a la fusión, para la composición equimolar a la temperatura de 323 K, en función del grado de isomorfismo cristalino, para un total de 10 sistemas binarios cuyos componentes son derivados para-dihalosustituídos del benceno (19,20,27).

$C_nH_{2n+2}/C_{n+1}H_{2n+4}$  y  $C_nH_{2n+2}/C_{n+2}H_{2n+6}$  (29,29). Como en los casos anteriores, este estudio se ha realizado en la fase o fases previas a la fusión, denominadas fases rotatorias RI y RII. En la Figura I.8 se muestran las gráficas de la diferencia de la función de Gibbs de exceso equimolar en función de  $(1 - \epsilon_m)$  para un total de 18 sistemas binarios realizados con este tipo compuestos.

La comparación de esta gráfica de la energía de Gibbs de exceso y la de los parahalosustituídos del benceno con la obtenida para los sistemas formados por compuestos de la serie del naftaleno y sus  $\beta$ -derivados puede servir para deducir que dentro de cada una de estas dos últimas series las interacciones intermoleculares son similares (del tipo van der Waals); en caso contrario, se obtendría una distribución de puntos según diversas rectas, tal y como ocurre con la serie del naftaleno y sus derivados. La desviación respecto a la idealidad de las disoluciones sólidas entre compuestos de cada serie se puede atribuir casi íntegramente a las distorsiones originadas en la red cristalina como consecuencia del tamaño y forma de las moléculas. La evidencia experimental de la existencia de una correlación termodinámica-exotermódinámica debe tener un fundamento teórico. La modelización de las interacciones intermoleculares también debe permitir la explicación conceptual de esta

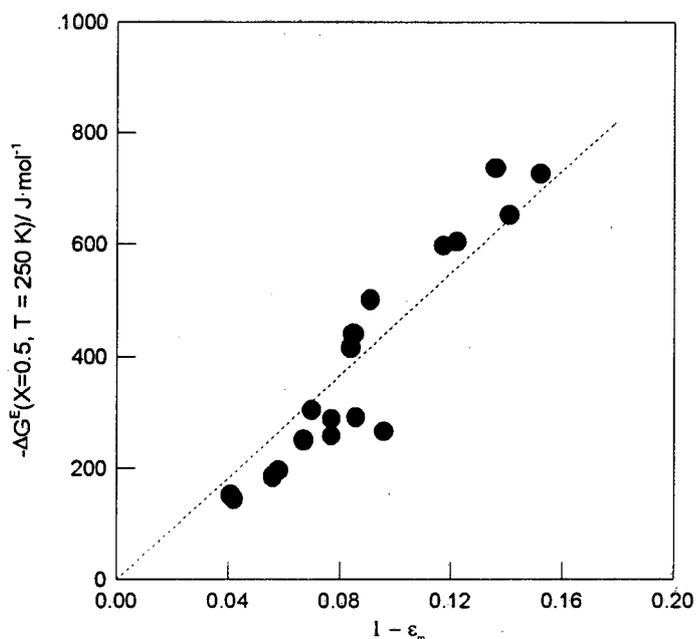


Figura I.8. Diferencias entre la función de Gibbs de exceso, entre la fase líquida y la fase previa a la fusión, para la composición equimolar a la temperatura de 250 K, en función del grado de isomorfismo cristalino, para un total de 18 sistemas binarios cuyos componentes son n-alcanos (28,29).

correlación, siendo los resultados hasta ahora obtenidos bastante satisfactorios. En el siguiente apartado se exponen los modelos teóricos en los que encontrar una base conceptual para las correlaciones empíricas realizadas hasta el presente.

### I.5.2. Modelos teóricos

La mayor parte de las teorías establecidas para explicar las propiedades termodinámicas de las aleaciones se basan en consideraciones mecánico-estadísticas aplicadas al colectivo de entidades individuales que constituyen la solución. En lo que sigue, se comentarán brevemente las que mayor repercusión han tenido. Es preciso señalar que todas estas teorías se han establecido con el objetivo de explicar el comportamiento termodinámico de las aleaciones en fase líquida (disoluciones). No obstante, el hecho de

que las soluciones binarias entre fases plásticas, que son objeto de tratamiento en esta memoria, estén constituidas por moléculas con forma quasi-esférica, permite pensar que dichos modelos teóricos también les son aplicables (la gran diferencia entre estas fases y un líquido es la existencia de orden posicional de largo alcance, es decir, la existencia de una red cristalina).

De todas las características generales propias de cada modelo hay dos que son de gran importancia: la distribución geométrica de las moléculas y su interacción en la disolución. El que ambas propiedades estén fuertemente relacionadas con la estructura local y ésta determine las propiedades del equilibrio lleva a la inevitable conclusión de que estos dos aspectos han de quedar fielmente reflejados en las expresiones derivadas de las magnitudes termodinámicas de exceso en situación de equilibrio. Dado que estas magnitudes son susceptibles de obtenerse directa o indirectamente a partir de medidas experimentales, su comparación con los valores previstos proporcionará el grado de adecuación del modelo. En algunos casos las discrepancias observadas han servido para efectuar una revisión teórica, con lo cual se han obtenido versiones más refinadas del modelo inicial.

La aplicación de la Mecánica Estadística requiere el conocimiento previo de la función de partición  $Q$  del colectivo de moléculas que constituye la disolución. Una vez obtenida  $Q$ , las propiedades termodinámicas se deducen sin excesiva dificultad. Así, por ejemplo, la función de Helmholtz,  $F$ , se calcula como:

$$F = -kT \ln Q \quad [I.8]$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta en un determinado estado de equilibrio. Teniendo en cuenta que a presiones ordinarias la función  $F$  y la de energía libre de Gibbs,  $G$ , son prácticamente iguales, resulta:

$$G \cong -kT \ln Q \quad [I.9]$$

El resto de las funciones termodinámicas (energía interna  $U$ , entropía  $S$ , y entalpía  $H$ ) se obtienen mediante las conocidas relaciones:

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \quad [I.10]$$

$$S = k \ln Q + kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \quad [\text{I.11}]$$

$$G = H - TS \quad [\text{I.12}]$$

En lo que se refiere a la distribución geométrica de las moléculas, es usual considerar que la disolución presenta una estructura de tipo celda o red y, respecto a las interacciones, dada la preponderancia del orden local, se acostumbra a considerar que sólo son relevantes las que existen entre una molécula y sus vecinos en la estructura, El modelo clásico de soluciones fue totalmente desarrollado por Hildebrand (30), al que denominó *solución regular*. En esencia, dicho modelo supone que las moléculas están distribuidas aleatoriamente en los nudos de una estructura reticular, de manera que no hay ningún nudo vacío y que la energía de la distribución se puede calcular como suma de la debida a las interacciones de los diversos pares de moléculas que la constituyen, contribuyendo sólo a la misma las debidas a interacciones de una molécula con sus vecinas inmediatas. La función de partición  $Q$  se puede factorizar en tres términos (31):

$$Q = Q_{\text{int}} Q_{\text{conf}} Q_{\text{tr}} \quad [\text{I.13}]$$

en donde  $Q_{\text{tr}}$  contiene la contribución de los movimientos de los centros de masa de las moléculas (su energía cinética de traslación),  $Q_{\text{int}}$  los correspondientes a sus llamados “grados de libertad internos” (rotación, vibración, etc..) y  $Q_{\text{conf}}$  se refiere a la contribución de la energía potencial de interacción de las moléculas. Se demuestra que sólo  $Q_{\text{conf}}$  contribuye a las funciones termodinámicas de exceso, siendo la principal dificultad de la termodinámica estadística, y lo que diferencia a los diversos modelos propuestos, la evaluación del término configuracional de la función de partición.

En el caso más simple no ideal, partiendo de una aleación binaria constituida por  $N_A$  moléculas del componente **A** y  $N_B$  del componente **B** que ocupan los  $N = N_A + N_B$  nudos de la red, con un número de coordinación común  $Z$  (primeros vecinos), se deducen las siguientes funciones termodinámicas de exceso:

$$G^E = Z\Omega X_A X_B \quad [\text{I.14}]$$

$$H^E = Z\Omega X_A X_B \quad [I.15]$$

$$S^E = 0 \quad [I.16]$$

en donde  $X_A = N_A/N$ ,  $X_B = N_B/N$  son las concentraciones molares de los componentes **A** y **B**, respectivamente, y  $\Omega = u_{AB} - (u_{AA} + u_{BB})/2$  es la ganancia o pérdida de energía al formar la aleación cuando una molécula **A** (ó **B**) es sustituida por una molécula **B**(ó **A**), designando  $u_{AA}$ ,  $u_{BB}$  y  $u_{AB}$  las respectivas energías de interacción entre pares de moléculas **A-A**, **B-B** y **A-B** en la aleación.

La ausencia de entropía de exceso es el rasgo más característico de este modelo. No obstante, las soluciones reales no cumplen este requisito, habiendo situaciones en las que el término  $TS^E$ , en la expresión  $G^E = H^E - TS^E$ , es del mismo orden de magnitud que  $H^E$ . A pesar de ello, el modelo sirve para introducir aspectos que son comunes a otros modelos más refinados de soluciones. Guggenheim (32) le llamó "aproximación de orden cero", para distinguirlo de la "aproximación de primer orden", también denominada *aproximación quasi-química*, en la que se elimina la total aleatoriedad de la distribución de las moléculas en la red, sustituyéndola por la distribución de pares del tipo **AA**, **BB** y **AB**.

En esta situación, se demuestra que ya no es posible tener una distribución aleatoria de las moléculas (31, 33). Sin entrar en detalle de las expresiones relativas a las funciones termodinámicas, este modelo conlleva a la obtención de energías de exceso no nulas y negativas, ya que al no poder ser totalmente aleatoria la distribución de pares de moléculas, cualquier otra posibilidad implica la existencia de un cierto orden, lo que se traduce en el carácter negativo de  $S^E$ . Además, la entropía de exceso prevista para el caso de soluciones cuyos componentes no exhiban fuertes interacciones es pequeña y despreciable en el caso de soluciones muy diluidas. Los valores experimentales de  $S^E$  no están de acuerdo con estas predicciones.

Otra concepción teórica ideada para describir el comportamiento de una solución es el llamado *modelo de celda*, inicialmente planteado para expresar las propiedades termodinámicas de líquidos puros en términos de fuerzas intermoleculares (34,35). Aunque se puede encontrar una justificación teórica del mismo a partir de principios generales de Mecánica Estadística (36), también se puede introducir de forma semiempírica (31) admitiendo que, para densidades del orden de las del estado sólido y líquido muy por debajo de la temperatura crítica, se puede esperar un cierto orden en la

distribución de las moléculas, en el sentido de que intensas fuerzas repulsivas prohíben distancias intermoleculares entre primeros vecinos más pequeñas que el diámetro molecular, mientras que distancias mucho mayores que las medias intermoleculares son estadísticamente muy improbables. De todo ello se infiere una cierta regularidad en el espaciado de las moléculas vecinas con una distancia media intermolecular del orden del diámetro molecular. Esta estructura más o menos regular (celda) constituye la base del presente modelo, en el que se supone que las moléculas tienen forma esférica, estando aleatoriamente distribuidas de manera que cada una de ellas puede ejecutar un movimiento térmico, similar al de las moléculas de un gas, dentro de una región restringida de volumen  $v_f$  (*free volume*) delimitada por las moléculas que la rodean (Figura I.8). La energía potencial de interacción que actúa sobre cada molécula es tan rápidamente fluctuante que se la puede substituir por un valor promedio con simetría esférica  $w(r)$  (Figura I.9). Utilizando una interacción intermolecular del tipo Lennard-Jones (“ley 6-12”), se puede obtener este valor medio y a partir de él las funciones termodinámicas de exceso. Prigogine y Bellemans (37) lo han aplicado al caso de soluciones formadas por moléculas de tamaños similares mediante la utilización de

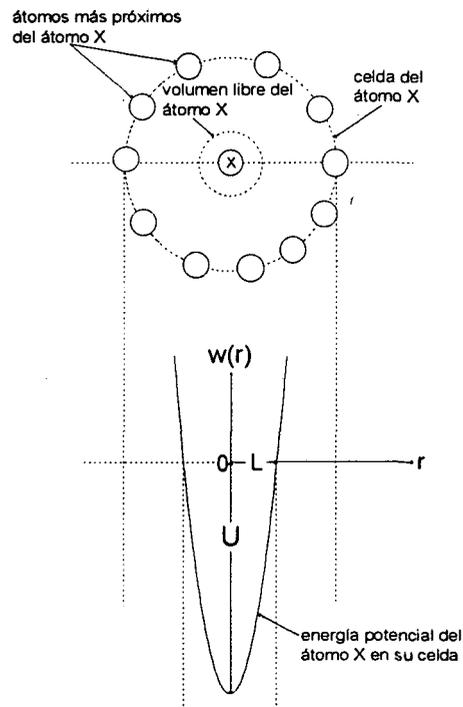


Figura I.9. Representación esquemática del volumen libre y la energía potencial de interacción para una molécula de la disolución en el modelo de celda.

resoluciones aproximadas de la ecuación de estado, tanto para los componentes puros como para sus disoluciones, obteniendo expresiones de las magnitudes termodinámicas de exceso en función de las intensidades relativas de la interacción entre pares de moléculas en la disolución y de los tamaños relativos entre las moléculas. Calculando dichos parámetros a través de datos macroscópicos referentes a los componentes puros (presión de vapor, coordenadas críticas), han llegado a resultados que, al menos cualitativamente, concuerdan con los experimentales. La generalización de este tratamiento al caso de moléculas de tamaños cualesquiera, por parte de Salsburg y Kirkwood (38), ha proporcionado un acuerdo teórico-experimental que también no pasa de ser meramente cualitativo.

Prigogine et al. (39) por un lado, y Scott (40) por otro, han propuesto un nuevo modelo para la evaluación de las propiedades termodinámicas de exceso de las disoluciones en el que se combinan las ideas del modelo de celda con la aplicación de la teoría de los estados correspondientes. Esta nueva concepción teórica de las soluciones recibe el nombre de *Modelo de Potencial Medio* ("Average Potential Model", APM) o *Teoría de los Estados Correspondientes de Soluciones*. Se basa en dos ideas fundamentales:

\* Aplicación del teorema de los estados correspondientes, no sólo a los componentes **A** y **B** sino también a la función de partición configuracional  $Q_{\text{conf}}$  del conjunto de las  $N$  moléculas de la solución. Con ello  $Q$  se puede expresar de la forma:

$$Q_{\text{conf}}(N, T, V) = (r^*)^{3N} (q(T, v))^N \quad [\text{I.17}]$$

Figura I.10. Representación esquemática del potencial de interacción entre pares de moléculas

donde  $T$  es la temperatura,  $V$  el volumen,  $r^*$  la abscisa en el mínimo de la función potencial central de interacción intermolecular  $\epsilon(r)$ , tal y como se puede observar en la Figura I.10. Además:

$$\bar{T} = kT/\epsilon^* \quad [I.18]$$

$$\bar{v} = V/Nr^{*3} \quad [I.19]$$

son la “temperatura reducida” y el “volumen reducido”, respectivamente,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $\epsilon^*$  el valor mínimo del potencial de interacción (Figura I.9) y  $q(T, \bar{v})$  una función (de partición) universal (función de partición por molécula del sistema).

\* La estructura de la disolución es del tipo celda, con una energía potencial igual a la promedio resultante de la interacción entre todos los pares de moléculas **A-A** ( $\epsilon_{AA}(r)$ ), **B-B** ( $\epsilon_{BB}(r)$ ), y **A-B** ( $\epsilon_{AB}(r)$ ). Para cada uno de estas posibles interacciones se adopta la expresión de Lennard-Jones del tipo:

$$\epsilon(r) = \epsilon \left\{ -2 \left( \frac{r^*}{r} \right)^6 + \left( \frac{r^*}{r} \right)^{12} \right\} = \epsilon \varphi \left( \frac{r^*}{r} \right) \quad [I.20]$$

La forma particular de calcular dicho promedio ha dado lugar a dos versiones del modelo:

(a) La *versión cruda*, que supone que una disolución de moléculas de tipo **A** y de tipo **B** se comporta como un componente puro, con un potencial de interacción promedio de la forma:

$$\langle \epsilon(r) \rangle = (1-X)^2 \epsilon_{AA}(r) + X^2 \epsilon_{BB}(r) + 2 X(1-X) \epsilon_{AB}(r) \quad [I.21]$$

donde  $X$  es la concentración del componente **B**, y

(b) Las *versiones refinadas*, que se distinguen por considerar un potencial de interacción promedio para las moléculas **A** y otro para las moléculas de **B** en la solución, de la forma:

$$\langle \varepsilon_A(r) \rangle = (1-X) \varepsilon_{AA}(r) + X \varepsilon_{AB}(r) \quad [I.22]$$

$$\langle \varepsilon_B(r) \rangle = (1-X) \varepsilon_{AB}(r) + X \varepsilon_{BB}(r) \quad [I.23]$$

Las diferentes versiones refinadas corresponden a las diferentes suposiciones relativas al volumen compartido por las moléculas de **A** y las moléculas de **B** en la solución (41)

De acuerdo con Prigogine (31), en ambos casos se obtienen los mismos resultados cualitativos para las funciones termodinámicas de exceso, con la diferencia de que en la versión refinada se obtiene una mejor estimación de dichas funciones cuando los tamaños moleculares son diferentes. La aplicación de este modelo a sustancias que cumplen el teorema de los estados correspondientes, tales como los gases nobles pesados (Ar, Kr y Xe), nitrógeno (N<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>) o a las que tienen moléculas de tipo globular, como el metano (CH<sub>4</sub>), neopentano (C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), ciclohexano (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), tetracloruro de silicio (SiCl<sub>4</sub>), conduce a resultados cuya concordancia con los experimentales es bastante satisfactoria.

Finalmente, el modelo aquí utilizado está basado en el propuesto por Longuet-Higgins y Widom (42) para argón líquido y aplicado posteriormente por Tokiwano y Arakawa (43) a líquidos normales. En él se supone que la disolución consiste en una mezcla de moléculas asimilables a esferas duras inmersas en un *potencial de fondo uniforme* (Uniform Background Potential, UBP), resultante de sus fuerzas atractivas y dependiente de la densidad, pero no de la temperatura. La expresión de la energía potencial U<sub>UBP</sub> para disoluciones binarias es de la forma:

$$[I.24]$$

donde los  $a_{ij}$  son los parámetros de interacción entre las moléculas de los componentes de la disolución y las demás magnitudes ya se han definido anteriormente.

La función de partición configuracional ( $Q_{\text{conf}}$ ), se puede escribir de la forma (44):

$$[I.25]$$

donde  $m_i$  es la masa de una molécula del componente  $i$ ;  $h$  la constante de Planck y  $f_m$  la llamada *fracción del volumen libre equivalente*, definida como:

$$f_m = (1 - \xi) \exp\left(-\frac{9V}{\pi N} \frac{1}{(1 - \xi)^2} (2XY - 2XY\xi + X^2)\right) \quad [I.26]$$

Aquí  $\xi$  es el *coeficiente de empaquetamiento* (o *compacidad*) de la disolución, definido como:

$$\xi = \sum_{i=1}^2 \frac{\pi}{6} \frac{N_i}{V} R_i^3 \quad [I.27]$$

siendo:

$$X = \sum_{i=1}^2 \frac{\pi}{6} \frac{N_i}{V} R_i^2 \quad [I.28]$$

$$Y = \sum_{i=1}^2 \frac{\pi}{6} \frac{N_i}{V} R_i \quad [I.29]$$

donde  $R_i$  es el diámetro de la esfera dura asociada a cada una de las moléculas del componente  $i$ .

Es preciso remarcar que el concepto de fracción del volumen libre equivalente aparece aquí única y exclusivamente por la analogía que la expresión de  $Q_{conf}$  tiene con la obtenida en el caso de la teoría del volumen libre en el modelo de celda, aunque ahora no implica ninguna estructura concreta para la distribución de las moléculas.

En estas condiciones, la función de Gibbs molar de exceso de la disolución se puede expresar como:

$$G^E = -kT \ln Q_{conf} = -N_o kT \sum_{i=1}^2 X_i \ln\left(\frac{f_m V}{f_i V_i}\right) - \frac{N_o^2}{V} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 X_i X_j a_{ij} - \sum_{i=1}^2 X_i \frac{N_o^2}{V_i} a_{ii} \quad [I.30]$$

donde  $V_i$  y  $V$  son, respectivamente, el volumen molar del componente  $i$  y de la disolución y  $f_i$  la fracción del volumen libre equivalente del componente  $i$ .

Teniendo en cuenta que  $G^E = H^E - TS^E$ , las expresiones para la entalpía y entropía de exceso que resultan son:

[I.31]

[I.32]

El cálculo de los coeficientes  $a_{ij}$  se realiza a partir del conocimiento de las entalpías de vaporización de los componentes puros (43,44), de la forma:

[I.33]

donde  $\Delta H_{\text{vapi}}$  es el calor de vaporización del componente  $i$ .

En el ANEXO 1 se muestran las expresiones deducidas, según este modelo, para la entalpía de exceso de las aleaciones, expresada mediante un polinomio de Redlich-Kister de segundo orden (45).

## I. 6. Diagramas de fase: tipos de isopolimorfismo

El estudio de la sincristalización entre dos compuestos **A** y **B** pasa inevitablemente por el establecimiento de su diagrama de fases de equilibrio. Este diagrama consiste en una representación gráfica plana (temperatura(T)/composición(X)) de los diferentes dominios de existencia o coexistencia de las diversas aleaciones moleculares existentes o presentes, debiendo dichos dominios obedecer a la regla de las fases, impuesta por las condiciones de equilibrio termodinámico.

Existen ocho tipos de diagramas de fase simples, que fueron clasificados, hace un siglo, por Roozeboom (46) y que se muestran en el Anexo II. La complejidad de un diagrama de fases depende esencialmente del polimorfismo existente entre sus componentes **A** y

**B.** En cualquier caso, el diagrama de fases resultante será una combinación de los diferentes diagramas de fase simples y su interpretación requerirá la combinación de conceptos y datos tanto cristalográficos como termodinámicos.

Kofler (47) en 1957 propuso interpretar los diferentes diagramas de fases en función de las relaciones de isomorfismo existente entre las diferentes formas cristalinas que pueden presentar los componentes. Actualmente, Oonk et al. (48), además de matizar el concepto de isomorfismo (ver sección I.4.2) han acuñado el término de *isopolimorfismo* (isomorfismo múltiple) para referirse a la idea de Kofler.

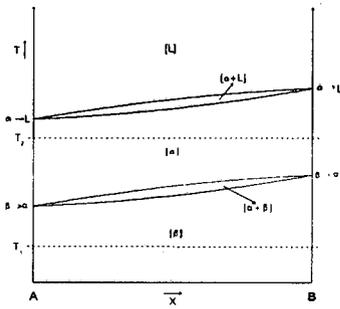
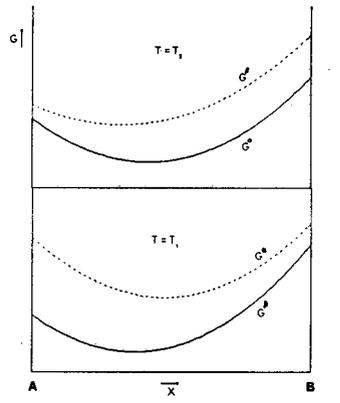
En la exposición que se hace a continuación, por simplicidad, se considerará que cada componente **A** y **B** puede presentar dos formas cristalinas, además de la fase líquida; es decir, cada compuesto puede constituir un caso de *dimorfismo*. Todas las interpretaciones se realizarán, por tanto, en términos de *isodimorfismo*, considerando, según el caso, la existencia de formas cristalinas metaestables. Se pueden distinguir básicamente tres tipos de isodimorfismo (Figura I.11):

\* *Isodimorfismo simple*: Ambos compuestos **A** y **B** presentan dos formas  $\alpha$  y  $\beta$  estables, dando lugar a una doble miscibilidad total en estado sólido y, por tanto, a un doble isomorfismo (Figura I.11a). De esta manera, se tiene, a la temperatura  $T_1$ , la formación de aleaciones de la forma  $\beta$  en todo el rango de concentraciones, mientras que a la temperatura  $T_2$ , éstas son de la forma  $\alpha$ . Para cada una de las temperaturas citadas hay una única curva de la función de Gibbs que representa la estabilidad de cada uno de los tipos de aleaciones mencionados. En este caso particular, la fusión sólo implica la forma  $\alpha$ .

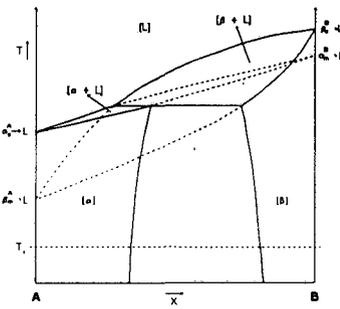
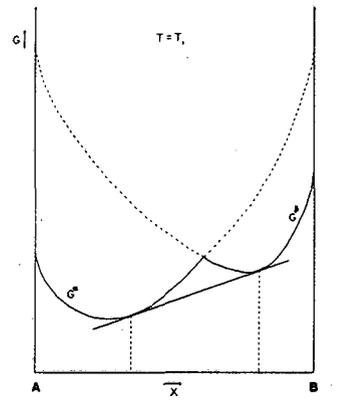
\* *Isodimorfismo cruzado*: Ambos compuestos **A** y **B** presentan, en la fusión, dos formas estables diferentes que, según se muestra en las Figuras I.11 b y c, corresponden a  $\alpha^A_s$  para **A** y  $\beta^B_s$  para **B**. En este caso, no es posible la existencia de aleaciones moleculares en todo el rango de concentraciones, siendo necesarias dos funciones de Gibbs,  $G^a$  y  $G^b$ , para representar la estabilidad de las aleaciones a una temperatura dada, tal como la  $T_1$ . Ambos casos (Figuras I.11 b y c), se pueden interpretar termodinámicamente postulando la existencia de fases metaestables  $\beta^A_m$  para **A** y  $\alpha^B_m$  para **B**, las cuales son isomorfas a  $\beta^B_s$  y  $\alpha^A_s$ , respectivamente. Tal y como se puede observar, las curvas de Gibbs representativas de las aleaciones de tipo  $\alpha$  y tipo  $\beta$  se

cruzan, como también lo hacen los equilibrios  $[\alpha+L]$ ,  $[\beta+L]$  correspondientes. Estas formas metaestables se caracterizan por tener una temperatura de fusión ligeramente inferior a la de las fases estables y su evidencia física sólo ha podido ponerse de manifiesto en algunos casos (49-51).

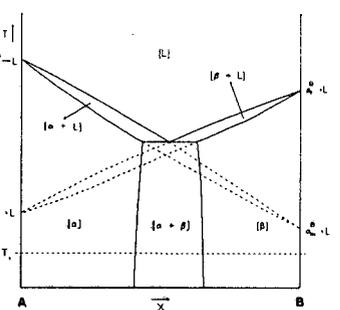
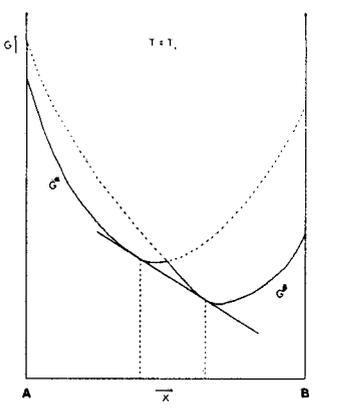
\* *Isodimorfismo doblemente cruzado*: Dentro del formalismo introducido, no hay ninguna razón que impida un doble cruce o un cruce múltiple. En este caso (Fig. I.11 d), ambos compuestos A y B presentan en la fusión, la misma forma  $\alpha$  ( $\alpha^A_s$  y  $\alpha^B_s$ ). En cambio, para composiciones correspondientes a la región central se observan aleaciones de tipo  $\beta$ . En este caso se debe suponer la existencia de dos fases estables para A y B ( $\alpha^A_s$  y  $\alpha^B_s$ ) y de dos fases metaestables del mismo tipo:  $\beta^A_m$  para A y  $\beta^B_m$  para B.



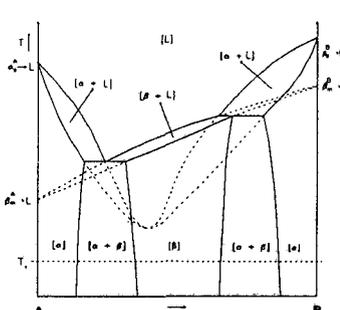
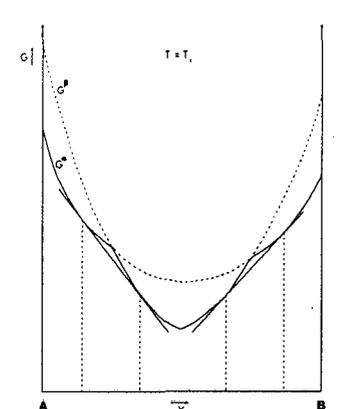
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura I.11. Diversos tipos de isodimorfismo: a) simple; b) y c) cruzado; d) doblemente cruzado.

## Referencias

- (1) Frenkel, M.G., Annals of Physics, **18**; 273 (1922).
- (2) Brown, G.H., Show, G.H., Chem. Rev., **57**; 1049 (1957).
- (3) Pauling, L., Phys. Rev., **57**; 1049 (1957).
- (4) Dunning, W.J., J. Phys. Chem. Solids, **18**; 21 (1961).
- (5) Timmermans, J., J. Chem. Phys., **35**; 331 (1938).
- (6) Parsonage, N.G., Staveley, L.A.K., **Disorder in Crystals**. Clarendon Press. Oxford (1978).
- (7) Angell, C.A., Dworkin, A., Figuiere, P., Fuchs, A., Szwarc, H., J. Chim. Phys., **82**; 773 (1985).
- (8) Fuchs, A.H., Virlet, J., André, D. Szwarc, H., J. Chim. Phys., **82**; 293 (1985).
- (9) Würflinger, A., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **95**; 1040 (1991).
- (10) Sateveley, L.A.K., Ann. Rev. Phys. Chem., **13**; 351 (1962).
- (11) Timmermans, J., J. Phys. Chem. Solids, **18**; 1 (1961).
- (12) Rudman, R., Post, B., Science, **154**; 1009 (1966).
- (13) Michils, A., Bul. Soc. Chim. Belg., **57**; 175 (1948).
- (14) Kitaigorodsky, A.I., **Organic Chemical Crystallography**. Consultants Bureau. New York (1961).
- (15) Kitaigorodsky, A.I., **Molecular Mixed Crystals**, Academic Press. New York. (1973).
- (16) Kitaigorodsky, A.I., **Molecular Crystals and Molecules**, Academic Press. New York. (1973).
- (17) Kitaigorodsky, A.I., Soviet Phys. Cryst., **24**; 454 (1957).
- (18) Meresse, A., Chanh, N.B., Housty, J.R., Haget, Y., J. Phys. Chem. Solids, **47**; 1019 (1986).
- (19) Calvet, T., **Aleaciones Moleculares. Sincristalización en la Serie de Paradihlosustituidos del Benceno**. Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona. (1990).
- (20) Belaaraj, A., **Approches Crystallographique et Énergétique des Alliages Moléculaires. Conformation entre Résultats Expérimentaux et Calculs Théoriques dans le cas de Quelques Diagrammes Binaires Organiques**. Université de Bordeaux. (1985).

- (21) Courchinoux, R., **Alliages Moléculaires en Série Tribustituée du Benzène. Réflexion sur la Syncrystallisation Organique.** Université de Bordeaux. (1988).
- (22) Haget, Y., Chanh, N.B., Oonk, H.A.J. y Cuevas-Diarte, M.A., **14<sup>èmes</sup> Journées d'Étude des Équilibres entre Phases.** Montpellier (France.) (1988).
- (23) Michaud, F., **Syncrystallisation Organique. Isomorphisme Cristallin et Interactions Intermoléculaires.** Tesis Doctoral. Université de Bordeaux. (1994).
- (24) Barrio, M., **Miscibilidad en Fase Plástica: la Sincristalización entre los Derivados del Neopentano.** Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. (1993).
- (25) López, D.O., Barrio, M., Tamarit, J.Ll., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 268; 129 (1995).
- (26) Oonk, H.A.J., van der Linde, P.R., Haget, Y., Bonpunt, L., Chanh, N.B., Cuevas-Diarte, M.A., *J. Chem. Phys.*, 88; 329 (1991).
- (27) Calvet, M.T., Cuevas-Diarte, M.A., Haget, Y., van der Linde, P.R., Oonk, H.A.J., *CALPHAD*, 15; 225 (1991).
- (28) Robles, 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 es Stockage d'Énergie. Applications au Domaine Paramédical.** Tesis Doctoral. Université de Bordeaux. (1995).
- (29) Espeau, P., **Syncrystallisation dans la Famille des n-Alcanes de (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> à C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>). Conception, Élaboration et Characterisation de Nouveaux Materiaux a Changement de Phase à Base d'Alliages Moléculaires (MCPAM). Application a la Protection Thermique dans el Domaine Agro-Alimentaire.** Tesis Doctoral. Université de Bordeaux. (1995).
- (30) Hildebrand, J.H., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 13; 267 (1927).
- (31) Prigogine, I., **The Molecular Theory of Solutions.** North-Holland. Amsterdam. (1957).
- (32) Guggenheim, E.A., **Mixtures.** Oxford University Press. Oxford. (1952).
- (33) Lupis, C.H.P., **Chemical Thermodynamics of Materials.** North-Holland. NewYork (1983).
- (34) Lennard-Jones, J.E., Devonshire, A.F., *Proc. Roy. Soc.*, A163; 53 (1937).
- (35) Lennard-Jones, J.E., Devonshire, A.F., *Proc. Roy. Soc.*, A165; 1 (1938).
- (36) Kirkwood, J.G., *J. Chem. Phys.*, 18; 380 (1950).
- (37) Prigogine, I., Bellemans, A., *Disc. Faraday Soc.*, 15; 80 (1953).
- (38) Salsburg, Z.W., Kirkwood, J.G., *J. Chem. Phys.*, 21; 2169 (1954).

- (39) Prigogine, I., Bellemans, A., Englert-Chowles, A., J. Chem. Phys., **24**; 518 (1956).
- (40) Scott, R.L., J. Chem. Phys., **25**; 193 (1956).
- (41) Bellemans, A., Mathot, V., Simon, M., Adv. Chem. Phys., **11**; 117 (1967).
- (42) Longuet-Higgins, H.C., Widom, B., Mol. Phys., **8**; 549 (1964).
- (43) Tokiwano, K., Arakawa, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **50**; 2217 (1977).
- (44) Arakawa, K., Tokiwano, K., Kojima, K., Bull. Chem. Soc. Japan, **50**; 65 (1977).
- (45) Redlich, O., Kister, A.T., Ind. Chem. Eng., **40**; 345 (1948).
- (46) Roozeboom, B., Z. Phys. Chem., **30**; 385 (1899).
- (47) Kofler, L., **Thermomikro-Methoden**. Verlag Chemie. Viena. (1954).
- (48) Oonk, H.A.J., van der Linde, P.R., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M.A., Tauler, E., Michaud, F., Haget, Y., **XIV<sup>th</sup> European Crystallography Meeting**. Enshede (The Netherlands). (1992).
- (49) Morrison, J.A., Richards, E.L., J. Chem. Thermodynamics, **8**; 1033 (1976).
- (50) 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**. Nancy (France). (1998).
- (51) Pardo, L.C., Barrio, M., López, D.O., Salud, J., Tamarit, J.Ll., Oonk, H.A.J., **XXIV Journées d'Étude des Équilibres entre Phases**. Nancy (France). (1998).

## **PARTE A: TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y COMPONENTES PUROS**

En esta parte de la memoria se especifican las técnicas experimentales utilizadas en el desarrollo de la misma, así como las propiedades más relevantes de los componentes puros utilizados en la confección de las aleaciones moleculares binarias.

Así, en el primer capítulo se procede a la descripción del instrumental y de la metodología empleados para el análisis de los datos. En el segundo, se describen tanto las propiedades cristalográficas como térmicas de los materiales y se finaliza con un capítulo en el que se hace un estudio de sus interacciones intermoleculares mediante la utilización del tensor de dilatación térmica.