

1

**DIVERSOS MODOS DE ASOCIACION EN LAS SOLUCIONES SOLIDAS ENTRE
DIACIDOS PARES NORMALES. ESTUDIOS CRISTALOGRAFICO Y ENERGETICO.**

**Miguel Angel Cuevas Diarte
Licenciado en Ciencias Geológicas**

**Memoria expresamente realizada para aspirar al grado
de Doctor en Ciencias, Universidad de Barcelona**

Codirigida por:

**Ivette Haget
Manuel Font - Altaba**

.718

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700051563



UNIVERSIDAD DE BARCELONA
FACULTAD DE GEOLOGIA

DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFIA,
MINERALOGIA Y MINERALOTECNIA,

Avda. José Antonio, 585 - Tel. 318 66 66
BARCELONA - 7

Los trabajos contenidos en la Memoria que para aspirar al GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS, presenta el Graduado en Ciencias Geológicas, D. Miguel Angel CUEVAS DIARTE, han sido realizados conjuntamente en el "Laboratoire de Cristallographie et Physique Cristalline" de la Université de Bordeaux I (Francia) y el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad de Barcelona. La dirección de dichos trabajos han corrido a cargo de los Profesores Ivette Haget, del citado Laboratorio francés y Manuel Font-Altaba de la Universidad de Barcelona. Han finalizado el día 10 de Julio de 1978.

Barcelona, 10 de Julio de 1978

Fdo.: Manuel FONT ALTABA

Catedrático de Cristalografía, Mineralogía
y Mineralotecnia de la Facultad de Ciencias
de Barcelona.

A Isabel, por su comprensión

A mis padres, por sus sacrificios

A mis compañeros y amigos, por su ayuda

Quiero escribir de día.
De cara al hombre de la calle,
y qué
terrible si no se parase .
Quiero escribir de día.
De cara al hombre que no sabe
leer,
y ver que no escribo en balde.
Quiero escribir de día.
De los álamos tengo envidia
de ver como los menean el aire.

BLAS DE OTERO (1959)

El conocimiento que nos proporciona la investigación científica no puede quedar minimizado a la transmisión. La ciencia conlleva crítica; crítica hacia dentro y hacia fuera de la institución. Galileo, Einstein, Marx, etc. construyeron sus conocimientos en la crítica y ello les llevó a la transformación de los esquemas existentes. Hoy todavía queda mucho camino por recorrer.

INDICE

CAPITULO I : OBJETO DEL TRABAJO

- 1.1. Prólogo
- 1.2. Isomorfismo entre parafinas
- 1.3. Isomorfismo entre diácidos. Hipótesis sobre la formación de soluciones sólidas.
- 1.4. Finalidad del presente trabajo.

CAPITULO II : NOCIONES DE ISOMORFISMO ENTRE COMPUESTOS ORGANICOS.

- II.1. Introducción
- II.2. Tipos de isomorfismo.
- II.3. Condiciones para la formación de soluciones sólidas.
- II.4. Algunos aspectos termodinámicos.
 - II.4.1. Mezcla
 - II.4.2. Solución sólida.
 - II.4.3. Condiciones termodinámicas para la formación de soluciones sólidas.
- II.5. Isomorfismo entre compuestos polimorfos.

CAPITULO III : CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES.

- III.1. Determinación de parámetros cristalinos.
- III.2. Determinación de las entalpías de disolución.
- III.3. Determinación de las entalpías de fusión.
- III.4. Determinación de las temperaturas de equilibrio sólido-líquido.

CAPITULO IV : DIACIDOS PUROS.

VI.1. Productos de partida

IV.2. Acido decanodióico

IV.2.1. Características cristalográficas

IV.2.2. Características energéticas.

IV.3. Acido dodecanodióico.

IV.3.1. Características cristalográficas.

IV.3.2. Características energéticas.

CAPITULO V : OBTENCION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS.

V.1. Métodos de preparación

V.1.1. Soluciones sólidas por "fusión-templado".

V.1.2. Soluciones sólidas por "sublimación".

V.2. Concentración de las soluciones sólidas obtenidas.

CAPITULO VI : PARAMETROS CRISTALINOS.

VI.1. Método utilizado

VI.2. Soluciones sólidas obtenidas por "fusión-templado".

VI.3. Soluciones sólidas obtenidas por "sublimación".

CAPITULO VII : CARACTERIZACION ENERGETICA DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS.

VII.1. Método utilizado

VII.2. Entalpía de sincristalización.

VII.2.1. Soluciones sólidas obtenidas por "fusión-templado".

VII.2.2. Soluciones sólidas obtenidas por "sublimación".

VII.3. Entalpías de fusión.

VII.3.1. Soluciones sólidas obtenidas por "fusión-templado".

VII.3.2. Soluciones sólidas obtenidas por "sublimación".

VII.4. Equilibrio sólido-líquido.

VII.4.1. Soluciones sólidas obtenidas por "fusión-templado"

VII.4.2. Soluciones sólidas obtenidas por "sublimación".

CAPITULO VIII : DISCUSION.

VIII.1. Introducción.

VIII.2. Comparación de las características cristalógraficas de las soluciones sólidas.

VIII.3. Comparación de las características energéticas de las soluciones sólidas.

CAPITULO IX : CONCLUSIONES.

CAPITULO X : ANEXOS.

Anexo A. Calorimetría de flujo.

A.1. Introducción

A.2. Medida del flujo del calor.

A.3. Teoría simplificada

A.4. Calibración de un microcalorímetro.

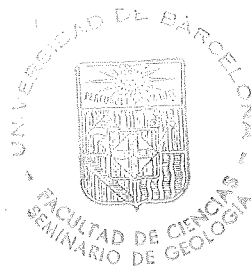
A.5. Fidelidad de un microcalorímetro.

A.6. Precisión de las medidas microcalorimétricas.

A.7. Equipo utilizado.

Anexo B. Análisis Térmico Diferencial

CAPITULO XI : BIBLIOGRAFIA.



CAPITULO I.

I. Objeto del trabajo.

I.1. Prologo.

La memoria que vamos a tratar de elaborar querría ser una pequeña aportación en dos campos diferentes: el de los mecanismos de formación de soluciones sólidas entre compuestos orgánicos, y el de la puesta a punto de unas técnicas experimentales.

Respecto al primer tema, aunque hay muchos puntos de referencia dado el interés que presentan las soluciones sólidas y la miscibilidad en general, representa sobre todo un paso más en una investigación de equipo.

Aunque no podemos decir todavía que existe un equipo de trabajo dedicado al estudio de estos aspectos cristalográficos en el Departamento de Cristalografía de la Universidad de Barcelona, sí que podemos decir que se ha trabajado en equipo. Este equipo es el del Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Bordeaux I.

A raíz de nuestra estancia en dicho Laboratorio francés, gracias a una beca de colaboración científico-técnica del Gobierno francés, lo que en un principio se había concebido como un aprendizaje de algunas técnicas experimentales, se convirtió después en una estrecha colaboración interdepartamental que permitiría el inicio de una nueva línea de investigación en Barcelona. La idea de desarrollar este trabajo nació allí, donde un equipo dedicado, y con mucha experiencia en estos temas, me acogió como uno más de los suyos.

Por otra parte, para realizar este trabajo ha sido necesario una preparación en la utilización de diversas técnicas experimentales. Algunas de ellas ya eran de utilización corriente en este Departamento y otras se utilizarían por primera vez. La puesta a punto

de estas técnicas ha representado un trabajo no despreciable puesto que se ha realizado con la óptica de que sus utilizadores venideros no tengan que andar el camino que nosotros ya hemos andado.

Desde este punto de vista ha sido necesaria la puesta a punto de técnicas calorimétricas y de análisis térmico diferencial.

Sin caer en los tópicos tradicionales, estas mínimas líneas a modo de introducción no pueden acabar sin decir dos cosas más.

La primera de ellas es que además de representar un paso adelante, este trabajo representa una etapa de nuestra formación, una formación que esperamos que no acabe nunca.

La segunda es que todo trabajo de investigación necesita de la discusión y ésta la ha tenido de la mano de Yvette Haget y N.B. Chanh. Desde aquí mi testimonio de gratitud.

Como hemos dicho, el trabajo trata de avanzar en la comprensión de la miscibilidad entre compuestos orgánicos. Dentro de este dominio se ha optado por referirse a compuestos en cadenas como son los diácidos alifáticos de la serie par y dentro de ellos nos hemos centrado en el sistema formado por el ácido sebácico y el ácido dodecanodióico, lo cual representa una continuidad a un trabajo realizado en el Laboratorio de Burdeos (Tesis Bédouin).

1.2. Isomorfismo entre parafinas.

Cuando hablamos de compuestos orgánicos en cadena, normalmente se hace referencia al modelo estructural de las parafinas.

Mnykh (1) y Kitaigorodskii (2) son los que más han trabajado sobre esta cuestión. Mnykh constató que las reglas sobre la solubilidad entre compuestos orgánicos emitidas

por Kitaigorodskii se aplican en la mayoría de los casos a las soluciones sólidas entre parafinas normales. La gran semejanza de estas moléculas, que tan solo difieren en la longitud de su cadena (siendo idéntica la sección transversal), permite una conformación en capas compactas en las soluciones sólidas. La formación de éstas resulta de la colocación de las moléculas de diferentes longitudes en la dirección de alargamiento de la cadena carbonada. La miscibilidad es total cuando las estructuras cristalinas son isotipos, y cuando la diferencia relativa de las longitudes de las cadenas no es demasiado importante. Cuando esto no se cumple, observamos entonces una miscibilidad parcial.

El examen de los dominios de desmezcla ha permitido al autor constatar que es más fácil de introducir una molécula de parafina más corta en la malla de la más larga, que al contrario. En el primer caso, hay creación de "vacíos" mientras que en el segundo caso, hay formación de "protuberancias" que se traducen por distorsiones de la red (Fig. I.1.)

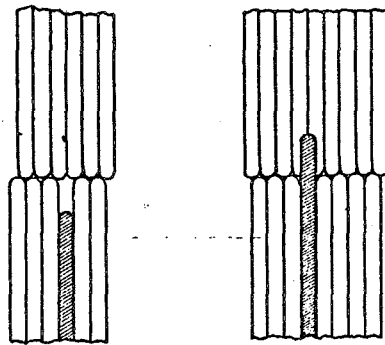


FIG. I.1.

1.3. Isomorfismo entre diácidos. Hipótesis sobre la formación de soluciones sólidas.

En el caso de los diácidos, Bédouin (3) ha calculado los coeficientes de similitud de forma a 25°C para los sistemas C_6-C_8 , C_8-C_{10} , $C_{10}-C_{12}$, $C_{10}-C_{14}$ (nomenclatura que utilizaremos corrientemente y que hace referencia al número de carbonos que tiene la cadena), a partir de los datos cristalográficos de Housty (4) y del cálculo de los incrementos de volumen según el método de Kitaigorodskii (5).

Los resultados muestran que si tomamos como referencia las reglas de Kitaigorodskii (6) deberíamos encontrar a 25°C una solubilidad solamente parcial en el sistema $C_{10}-C_{12}$ y nula en los otros tres. Sin embargo, Bédouin muestra que a esta temperatura, hay miscibilidad limitada para todos los casos estudiados. Además, se ha visto que a alta temperatura la miscibilidad es total.

Hay que resaltar que la diferencia esencial entre la serie de las parafinas y la de los diácidos es la presencia en estos últimos de grupos carboxílicos y de los enlaces de hidrógeno entre estos grupos.

Si nos fijamos en la estructura de los diácidos puros, podemos apreciar que las cadenas carboxílicas se recubren en los inicios de la cadena mediante dobles enlaces de hidrógeno cerrados, lo cual confiere al conjunto una rigidez remarcable. Pero como la regla del empaquetamiento compacto no permite que los grupos carboxílicos queden encarados entre dos capas vecinas, esto obliga a que las capas se decalen entre sí, apareciendo un ángulo β de unos 135°, con lo cual, el átomo de oxígeno de un grupo carboxílico, en el diácido puro, se encuentra siempre delante del tercer grupo C-C de la molécula vecina (Housty 4).

Esto ha llevado a Bédouin a pensar en una sustitución por porciones de cadenas puras dado que sus soluciones sólidas están fabricadas por fusión y que en el líquido subsisten

ciertamente, encadenamientos de moléculas. En estas condiciones, puede ser normal que las reglas de Kitaigorodskii, previstas para sustituciones de moléculas aisladas no puedan ser utilizadas sin problemas. Habría que pensar en unos coeficientes de semejanza calculados sobre porciones de cadenas puras, pero puesto que la longitud de las porciones de cadenas es variable, no será posible.

Bèdouin explica la desviación positiva a la ley de Vegard de los parametros cristalinos de sus soluciones sólidas por la dificultad a la colocación de las porciones de cadenas.

Despues, Chanh, Haget y Bèdouin (27) confortan estas hipótesis con el hecho de que en los cuatro sistemas que han estudiado constatan que existen concentraciones privilegiadas donde la desviación a la ley de Vegard es mínima. Como ejemplo podemos ver la figura 1.2, que representa la variación de " $c \cos \beta$ " para los diferentes sistemas (" $c \cos \beta$ ", como veremos más adelante, no es mas que el decalage longitudinal de dos moléculas).

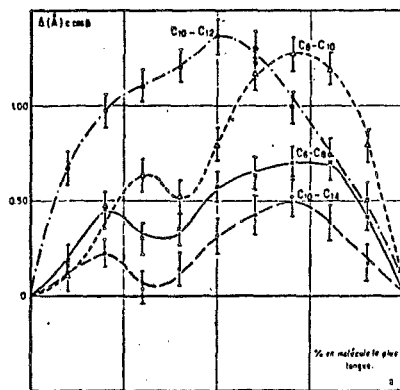


FIG.12. - Desviación a la ley de Vegard de " $c \cos \beta$ ". (Bèdouin)

Estos autores han pensado, que la colocación óptima debería ser semejante a la de los cuerpos puros y precisamente en ese dominio de composición mencionado se daría esa colocación óptima.

Para explicar esto, han propuesto el tratamiento siguiente. Sean D_1 y D_2 dos diácidos de longitud l_1 y l_2 respectivamente, la estructura de la cadena de la solución sólida podría estar formada:

- a) por encadenamiento de moléculas D_1 y D_2 de forma completamente aleatoria. La probabilidad de encontrar correspondencias entre cabezas carboxílicas como en los cuerpos puros, sería entonces aproximadamente igual a cero.
- b) por encadenamiento de porciones puras de longitud relativamente importante.

En esta segunda hipótesis, si consideramos dos porciones adyacentes, existirá posición favorable de las cadenas carboxílicas, si se cumple $N_1 l_1 = N_2 l_2$ siendo N_1 y N_2 números enteros y primos entre sí, y además, esta posibilidad será más factible cuanto más pequeños sean estos números.

Además, la concentración de la solución sólida para esa posición favorable será de $N_2 / (N_1 + N_2)$.

Demuestran que esta concentración teórica para la cual existiría posición favorable, coincide plenamente con la concentración experimental para la cual la desviación es mínima a la Ley de Vegard en $c \cos \beta$.

Por lo tanto, proponen como válida la hipótesis de la yuxtaposición de encadenamientos constituidos por porciones de cadenas puras relativamente largas para la formación de soluciones sólidas entre diácidos.

1. 4. Finalidad del presente trabajo.

Como hemos dicho con anterioridad, este trabajo tiene su origen en los resultados obtenidos por Bèdouin al estudiar las soluciones sólidas formadas entre diácidos alifáticos saturados con cadena normal de la serie par.

Como resultado de su estudio, Bèdouin enuncia una hipótesis sobre la formación de soluciones sólidas entre estos diácidos, según la cual queda implícito que no están formadas molécula a molécula sino que existen trozos de cadenas más o menos largos de cada uno de los diácidos puros.

Puesto que estas soluciones sólidas fueron fabricadas a partir de la fusión y posterior cristalización de mezclas de ambos componentes en proporciones adecuadas, la hipótesis de Bèdouin reposa sobre la idea que después de la fusión, en el estado líquido, quedan cierto número de moléculas unidas y que estas moléculas se mantienen unidas durante la cristalización.

Por lo tanto, nuestra primera finalidad consistía en conseguir un nuevo método de fabricación de las soluciones sólidas de forma que se pueda asegurar que la incorporación a la malla de solución sólida se realiza molécula a molécula.

La mejor forma de conseguir esto es pasando por la fase vapor. De esta forma el problema inicial quedaba planteado en la obtención de soluciones sólidas a partir de la fase vapor de sus componentes. Para ello se puso a punto una técnica de cristalización por transporte en fase gaseosa, la cual nos permite, a partir de una mezcla de los dos componentes iniciales mediante su sublimación y posterior cristalización, disponer de soluciones sólidas formadas en fase vapor y esto para diferentes concentraciones. Podemos avanzar aquí, que el problema fué resuelto y este método de obtención de soluciones sólidas dió resultados positivos.

Puesto que disponemos de soluciones sólidas fabricadas a partir de la fusión y a partir de la sublimación de ambos componentes, su comparación podrá dilucidarnos si en realidad estas soluciones sólidas son fundamentalmente diferentes. Para establecer esta comparación se han seguido dos caminos diferentes. El primero de ellos consiste en el estudio de las características estructurales de estas soluciones sólidas. El segundo camino lo constituirá el estudio de sus características energéticas.

- x En cuanto a las características estructurales se han determinado los parámetros cristalinicos de todas las soluciones sólidas y su variación con la composición.
- x En cuanto a las características energéticas se han determinado los calores de fusión y el equilibrio sólido-líquido así como los calores de disolución en el ácido fórmico, de recristalización y las energías reticulares de las soluciones sólidas y su variación con la composición.

Todo este estudio se ha llevado a cabo en el sistema formado por el ácido sebácico (C_{10}) y el ácido dodecanodécico (C_{12}), esto es debido a que de entre todos los sistemas estudiados por Bédouin, éste no presenta problemas de polimorfismo de alguno de sus componentes y además está formado por dos diácidos consecutivos dentro de la misma serie con lo que la formación de soluciones sólidas puede abordarse más favorablemente.

Por último diremos aquí, que para la exposición de los resultados obtenidos seguiremos el siguiente método. Después de un breve resumen de algunos aspectos sobre el isomorfismo entre compuestos orgánicos, pasaremos a presentar los resultados obtenidos desde el punto de vista estructural y desde el punto de vista energético.

Para poder establecer con validez absoluta las diferencias entre las soluciones sólidas formadas a partir de la fusión y a partir de la sublimación de sus componentes, hemos juzgado indispensable seguir los dos modos de formación a partir de los mismos compue

tos de partida, teniendo en particular el mismo grado de pureza controlado. Después en la discusión de los resultados obtenidos, estableceremos la comparación, primero entre las soluciones sólidas de Bédouin y nuestras soluciones sólidas obtenidas a partir de la fusión de ambos componentes, y después entre estas últimas y las obtenidas a partir de la sublimación de sus componentes.



CAPITULO II. NOCIONES DE ISOMORFISMO ENTRE COMPUESTOS ORGANICOS.

II.1. Introducción.

De una forma general, dos especies químicas son isomorfas cuando poseen la misma estructura cristalina, esto es, parámetros de malla más o menos idénticos, el mismo grupo de simetría, las mismas posiciones atómicas, aunque posean diferente composición.

En los compuestos inorgánicos el isomorfismo tiene lugar cuando un ión es reemplazado por otro que le sea semejante. Los iones tienen una simetría esférica muy precisa en el cristal, de tal forma que el cambio de un ión por otro envuelve en primera aproximación meramente el reemplazamiento de un elemento estructural (una esfera) por otro de la misma forma.

La situación es diferente con los compuestos orgánicos, donde una molécula entera reemplaza a otra; una similitud geométrica exacta nunca tiene lugar.

Pero esta formulación basada tan solo en la similitud geométrica de las moléculas no es suficiente para la formación de series continuas de soluciones sólidas, y las limitaciones vienen impuestas por la simetría de la distribución de estas moléculas en los cristales de los compuestos puros (8). Así, de la similitud geométrica de las moléculas de ambos componentes no podemos esperar la formación de series continuas de soluciones sólidas, puesto que por ejemplo, diferencias en los parámetros de la celda unidad indican que el empaquetamiento de las moléculas es sustancialmente diferente.

Por otra parte de acuerdo con los conceptos generales de cristalografía orgánica, un aumento de simetría de la distribución de moléculas contribuye a una reducción de la energía libre del cristal.

Cuando en un cristal A entran moléculas de una substancia B, la simetría del cristal puede cambiar.

Si las moléculas B son de mayor simetría que las moléculas A, cuando entran en el cristal A de baja simetría, no cambian su simetría.

Sin embargo, si las moléculas B poseen menor simetría, pueden darse dos casos: 1) que las moléculas B imiten la simetría de las moléculas A en el cristal, y de esta forma no se reduce la simetría del cristal; 2) que las moléculas B no imiten la simetría de la distribución de moléculas en el cristal A, y en ese caso el cristal A reduce su simetría cuando las moléculas B entran en él. Además la primera posibilidad se da en todos aquellos casos en los que las moléculas B pueden imitar la simetría de las moléculas A en el cristal. La segunda posibilidad se da solo cuando las moléculas B no son libres para imitar la simetría de las moléculas A. Pero ya se ha dicho que la preservación de una simetría mayor es energéticamente ventajosa.

II.2. Tipos de isomorfismo.

Por una parte, Béchet y Reinisch (9) y Fried y Reinisch (10) hablan de tres tipos de soluciones sólidas. Un primer tipo consistiría en aquellas soluciones sólidas en las que los átomos extranjeros se coloquen en la malla receptora ocupando espacios vacantes entre los lugares cristalográficos; tenemos entonces la solución sólida intersticial. Un segundo tipo es el que los átomos extranjeros se colocan en la malla receptora ocupando lugares estequiométricamente no ocupados (lagunas); tenemos entonces la solución sólida lagunar. Un tercer tipo es el que los átomos extranjeros se colocan en la malla receptora ocupando los mismos lugares que ocupaban los átomos de esa malla; tenemos entonces la solución sólida de sustitución. Los dos primeros tipos son los denominados también, soluciones sólidas falsas por contraposición con el tercer tipo que se denomina verdadera.

Dentro de las soluciones sólidas verdaderas o de sustitución (que son las más frecuentes en química orgánica), Kitaigorodskii (9) centrandose en los compuestos orgánicos, propone tres tipos de isomorfismo:

- 1) Isomorfismo aproximado
- 2) Isomorfismo condicional
- 3) Isomorfismo homólogo

Veamos someramente cada uno de ellos. En los compuestos orgánicos una similitud geométrica estricta nunca tiene lugar. Por ejemplo, si cambiamos el halógeno en el clorobenceno, obtendremos naturalmente una molécula de forma similar, pero no serán geométricamente similares. Lo mejor que podemos obtener es una similitud geométrica aproximada; las moléculas se llamarán aproximadamente isomorfas si sus estructuras se obtienen reemplazando átomo por átomo, siendo tales casos bastante comunes en química orgánica. Como ejemplo de este tipo de isomorfismo podríamos citar el p-diclorobenceno y p-dibromobenceno.

Por otra parte, compuestos que difieren solo en que tienen un radical (R) reemplazado por otro son excepcionalmente comunes en química orgánica, donde $R = OH, NO_2, NH_2, COOH, etc.$; Desde luego los diferentes radicales, y por lo tanto las moléculas, tienen formas diferentes. En algunos casos, por lo tanto, es significativo hablar de una especie de isomorfismo condicional y de este modo implicar la grosera similitud que existe entre dos moléculas grandes las cuales solo difieren en un radical pequeño. Como ejemplo de este tipo de isomorfismo podemos citar los derivados β del naftaleno, en donde el radical puede ser $OH, NH_2, CH_3, etc.$ Este tipo de isomorfismo puede darse también entre formas cis y trans de un mismo compuesto.

Por último, un rasgo característico de la química orgánica es la existencia de series de compuestos en los cuales las moléculas de un miembro subsecuente están desarrolladas a partir de aquellas del precedente por la adición de un número fijo de ciertos átomos.

Como ejemplo podemos citar primero, las series estrictamente homólogas como los compuestos de tipo $R - R'$, donde R' es un radical hidrocarbonado con fórmula $C_n H_{2n+1}$; y segundo, las series de compuestos aromáticos, cada uno de los cuales contiene un anillo bencénico más que el precedente. La experiencia muestra que tales compuestos adoptan caminos similares de empaquetamiento; no solo la simetría de la celda es la misma, sino también las secciones normales a las direcciones en las cuales las moléculas se extienden. Esto puede denominarse isomorfismo homólogo. Como ejemplo específico de este tipo de isomorfismo podemos citar la serie de diácidos alifáticos saturados de cadena normal, serie par.

II.3. Condiciones para la formación de soluciones sólidas.

La representación de un cristal orgánico como un empaquetamiento de sólidos que poseen ciertas formas y tamaños, ha permitido averiguar los mecanismos de solubilidad mutua de sustancias orgánicas en estado sólido. Kitaigorodskii (11) formula condiciones geométricas para la formación de soluciones sólidas, las cuales, en su forma general no están adaptadas a otras clases de compuestos donde los enlaces electrónicos interatómicos puedan suprimir completamente los efectos de la simetría y los factores del empaquetamiento denso.

Según Kitaigorodskii una condición necesaria y suficiente para la formación de cristales de solución sólida por dos o más sustancias orgánicas es la similitud de formas y tamaños de las moléculas que las componen. Solo si esta condición es satisfecha se realizará la sustitución de ciertas moléculas en la red de la matriz por moléculas extranjeras de soluto sin causar cambios apreciables en el número de contactos de una molécula de soluto con moléculas adyacentes y tampoco en las distancias intermoleculares, lo que supondría un aumento sustancial de la energía libre del cristal solución respecto a la del cristal puro.

Por otra parte, la estructura de las sustancias que se mezclan deben ser isomorfas, esto es, no solo deben tener un grupo espacial idéntico y el mismo número de moléculas en la celda unidad, sino que también deben presentar un empaquetamiento similar de moléculas. Si estas condiciones no son satisfechas, habrá obligatoriamente una discontinuidad en la solubilidad.

Dado que el grado de similitud de forma entre moléculas isomorfas es de gran interés, Kitaigorodskii (12) propone una cantidad ϵ_k para especificarlo. Su significado es el siguiente. Superpongamos las dos moléculas que van a ser comparadas de tal forma que los volúmenes no solapados de las moléculas sean un valor mínimo Δ . Si los volúmenes solapados son r , entonces podemos definir:

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

grado de homeomorfismo (isomorfismo molecular); para las formas y tamaños más similares, el ϵ_k más cercano es la unidad.

Datos de Timmermans (13) para diagramas de estado de compuestos orgánicos muestran que no es posible ninguna miscibilidad si el valor de ϵ_k es inferior a 0.8 y que la miscibilidad es total si el valor de ϵ_k es superior o igual a 0.9.

Kraftchenko et al. (14), comparando secciones de moléculas que él escoge casi planas y de la misma forma llega a un valor de ϵ más limitativo, $\epsilon_k > 0.95$.

Sin embargo es posible equivocarse al establecer una relación directa entre la solubilidad y el grado de homeomorfismo ϵ_k de moléculas aisladas. En este modo de pensar se desprecia la naturaleza química de los componentes y como consecuencia la naturaleza y la intensidad de las interacciones entre las moléculas dentro del cristal. Los trabajos del equipo de Burdeos (15, 16, 17, 18) han mostrado que este factor debe ponderar las reglas geométricas de Kitaigorodskii. Sus resultados les han conducido a introducir la noción de grado de isomorfismo de malla cristalina ϵ_v .

$$\varepsilon_v = 1 - \frac{\Delta V}{V}$$

donde ΔV expresa el volumen no solapado de las mallas y V el volumen solapado.

La definición de ε_v es exactamente la misma que hemos dado para ε_k pero haciendo referencia a las mallas cristalinas que son el reflejo, a la vez, del homeomorfismo molecular y de las interacciones entre moléculas.

La introducción de esta nueva noción permite explicar ciertas excepciones a las reglas de Kitaigorodskii. Por ejemplo, en el sistema naftaleno - β -flucronaftaleno, en el que $\varepsilon_k = 0.98$, la experiencia muestra tan solo una miscibilidad parcial que explica el debil coeficiente ε_v (16, 18).

De la misma forma, Perrin (19) muestra una miscibilidad solamente parcial en el sistema naftaleno - naftaleno sustituido en posición α , aunque el valor de ε_k es muy grande; explica esta excepción porque el grado de empaquetamiento es pequeño a causa del factor estérico.

Esta noción de grado de isomorfismo de malla viene a apoyar la explicitación de Kitaigorodskii en lo que se refiere a que la colocación de las moléculas en un cristal orgánico se rige por dos reglas: la tendencia al empaquetamiento máximo y la tendencia a la simetría máxima.

Según el principio del empaquetamiento máximo, las moléculas se ponen en contacto las unas con las otras de forma a reducir al máximo el espacio vacío. Se puede definir un coeficiente de empaquetamiento molecular $k = z V_0 / V$ donde z es el número de moléculas en la malla, V_0 el volumen de una molécula y V el volumen de la malla. En general, k varía de 0.6 a 0.8 y nunca es inferior a 0.6 en los cristales orgánicos. De todas formas, este coeficiente de empaquetamiento molecular no refleja totalmente la naturaleza e intensidad

de las interacciones entre las moléculas. A título de ejemplo, en el caso del sistema naftaleno - β -flucronaftaleno, los coeficientes no son muy diferentes.

Por otra parte, el cristal obtenido presenta el mayor número posible de elementos de simetría, teniendo en cuenta la estructura de las moléculas que lo componen. Kitaigorodskii admite que la simetría influye sobre todo sobre el término entrópico; queda por tanto por demostrar que la entropía S es una función creciente de la simetría.

Concluyendo: vemos así, que una condición necesaria para obtener soluciones sólidas entre moléculas orgánicas homeomorfas A y B residirá en la posibilidad de formación de un gran número de contactos entre esas moléculas, lo que lleva consigo un gran coeficiente de empaquetamiento. Por tanto, esta condición equivale en la mayoría de los casos a una condición de isomorfismo de malla entre el compuesto A y el compuesto B.

II.4. Algunos aspectos termodinámicos.

Partiendo de compuestos A y B podemos hacer sea una mezcla $xA + (1-x) B$, sea una solución sólida $A_x B_{1-x}$ siendo x la fracción molar.

II.4.1. Mezcla.

Si reservamos el nombre de mezcla a la yuxtaposición sin interacción de A y de B, la formación de una mezcla tal a partir de sus constituyentes sólidos se caracteriza por:

$$\Delta H_{\text{mezcla}} = 0 \quad (1)$$

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = -R \left[x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right] \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{mezcla}} = \Delta H_{\text{mezcla}} - T \Delta S_{\text{mezcla}} = RT \left[x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right] \quad (3)$$

11.4.2. Solución sólida.

La formación de una solución sólida a partir de sus constituyentes sólidos se caracteriza por la existencia de las características termodinámicas siguientes:

$$\Delta H_{\text{solución sólida}}$$

$$\Delta S_{\text{solución sólida}}$$

$$\Delta G_{\text{solución sólida}}$$

Llamaremos funciones de sincristalización a la diferencia

$$\Delta H_{\text{sincristalización}} = \Delta H_{\text{sol. sol.}} - \Delta H_{\text{mez.}}$$

$$\Delta S_{\text{sincristalización}} = \Delta S_{\text{sol. sol.}} - \Delta S_{\text{mez.}}$$

$$\Delta G_{\text{sincristalización}} = \Delta G_{\text{sol. sol.}} - \Delta G_{\text{mez.}}$$

Estos términos de sincristalización, son denominados normalmente funciones de exceso. Preferimos esta terminología de sincristalización que son más gráficas para hacer referencia a soluciones sólidas.

Podemos clasificar las soluciones sólidas de la forma siguiente:

a) Solución sólida ideal o perfecta

En este caso, todas las funciones de sincristalización serían nulas. La solución sólida no se distinguiría de la mezcla sin interacción.

$$\Delta H_{\text{sin}} = 0 \quad \Delta H_{\text{sol. sol.}} = \Delta H_{\text{mez.}} = 0 \quad (4)$$

$$\Delta S_{\text{sin}} = 0 \quad \Delta S_{\text{sol. sol.}} = \Delta S_{\text{mez.}} = -R \left[x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \right] \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{sin}} = 0 \quad \Delta G_{\text{sol. sol.}} = \Delta G_{\text{mez.}} = RT \left[x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \right] \quad (6)$$

Estas soluciones sólidas no existen prácticamente en la naturaleza, ello nos lleva a considerar el caso de las soluciones sólidas reales.

b) Solución sólida real.

Las funciones de sincristalización no son nulas para las soluciones sólidas reales. De entre ellas, distinguimos las soluciones sólidas llamadas regulares.

sol. sol. real

$$\Delta H_{\text{sin}} \neq 0 \quad (7)$$

$$\Delta S_{\text{sin}} \neq 0 \quad (8)$$

$$\Delta G_{\text{sin}} \neq 0 \quad (9)$$

sol. sol. regular

$$\Delta H_{\text{sin}} \neq 0 \quad (10)$$

$$\Delta S_{\text{sin}} \approx 0 \quad (11)$$

$$\Delta G_{\text{sin}} \neq 0 \quad (12)$$

En las soluciones sólidas reales podemos generalizar la expresión de la entalpía libre de la ecuación (6) introduciendo la noción de actividad a_i

$$\Delta G_{\text{sol. sol.}} = RT \left[x \ln a_A + (1-x) \ln a_B \right] \quad (13)$$

siendo por definición $a_i = \gamma_i x_i$, donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i .

II .4.3 Condiciones termodinámicas para la formación de soluciones sólidas.

Un sistema constituido por dos compuestos, forma una solución homogénea si la entalpía $\Delta G_{\text{sol. sol.}}$ es inferior a la suma de las entalpías libres de los cuerpos puros ΔG_{mez} , esto se deduce del hecho que ΔG_{sin} es negativo si la formación considerada es posible.

El que haya miscibilidad entre los dos componentes se traduce entonces por:

$$\Delta G_{\text{sin}} < 0 \quad \text{siendo } |\Delta G_{\text{sin}}| \text{ máximo.}$$

Conocida la ecuación $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ y puesto que ΔS_{sin} es por definición positivo, el término $-T \Delta S$ será siempre negativo y tanto mayor en valor absoluto cuanto más elevada sea la temperatura. Por lo tanto, las condiciones de solubilidad dependerán entonces del término ΔH_{sin} .

En el caso de fases condensadas en donde el estado depende muy poco de la presión es posible confundir entalpía y energía libres. Para Kitaigorodskii (11), cuatro factores son responsables de la variación de energía libre del cristal huésped en la sustitución (sobre los lugares normales de la red) de una molécula primitiva por una molécula extranjera. Estos son:

a) la creación de una energía de distorsión de la red cristalina U_{dist} .

b) la variación de energía libre de solución sólida $\Delta F = -T \Delta S_{conf}$ correspondiente al término de entropía configuracional,

$$\Delta S_{conf} = R \left[(1-x) \ln (1-x) + x \ln x \right] \quad (14)$$

c) la variación de la energía libre debida a una modificación del espectro de vibración de la red cristalina ΔF_{vib}^{cr} ,

d) la variación de la energía libre de conformación molecular $x \Delta E$, del soluto de concentración molar x introducido en la red cristalina del solvente. En efecto, la conformación de la molécula extranjera varía generalmente cuando se introduce en el cristal huésped.

Las condiciones de solubilidad se obtendrán según Fried et al. (10) teniendo en cuenta que también podría formarse una mezcla mecánica de energía libre $x F_A^{cr} + (1-x) F_B^{cr}$.

Por lo tanto para que se forme una solución sólida será necesario que

$$F_A^{cr} + U_{dist} + \Delta F + \Delta F_{vib}^{cr} + x \Delta E < x F_A^{cr} + (1-x) F_B^{cr} \quad (15)$$

En esta expresión es inútil tener en cuenta términos correspondientes a la energía libre intramolecular puesto que no tiene influencia sobre la interacción molecular, con la que solo intervienen las energías libres intermoleculares F

$$-\Delta F = T \Delta S_{conf} > U_{dist} + \Delta F_{vibr}^{cr} + x (F_A^{cr} - F_B^{cr}) + x \Delta E \quad (16)$$

lo que constituye la condición termodinámica para la existencia de una solución sólida.

De todas formas, para pequeñas concentraciones x ($F_A^{cr} - F_B^{cr}$), ΔF_{vibr} y $x \Delta E$ son despreciables. Así pues, el obstáculo principal a la solubilidad será la variación de las distancias intermoleculares respecto a las del cristal inicial. Esta variación es responsable de la creación de una energía libre de distorsión de la red cristalina. Por otra parte, podemos admitir que cuando U_{dist} es poco diferente de cero, los otros términos son igualmente despreciables, cualquiera que sea la concentración x .

Solubilidad limitada

Fried et al. (10) afirman que cuando el término U_{dist} no puede ser despreciado, hay que tener en cuenta también los otros términos.

La solubilidad, limitada en este caso, conduce a diagramas con puntos eutéctico o peritéctico que pueden asimilarse a transiciones de fase. A la temperatura de estos puntos particulares coexisten dos sistemas cristalinos diferentes en equilibrio con una sola fase líquida. Las condiciones que rigen este equilibrio han sido también estudiadas por Kitaigorodskii.

Roozeboom IV y V. Es lo que se conoce como isodiomorfismo cruzado. En este caso, la estabilización de una modificación inestable A_2 por sincristalización con el compuesto B_1 se obtiene en ciertos casos para cantidades muy pequeñas de B_1 . Esto es interesante y explica un hecho muy general, a saber que pequeñas cantidades de impurezas permiten obtener las fases metaestables de ciertos compuestos; estos sirven de gérmenes para una sincristalización "dirigida".

Desmezcla

Cuando desciende la temperatura, el término $T\Delta S$ disminuye y pasa a ser inferior a la suma de los términos del segundo miembro de la ecuación (16) en la temperatura de desmezcla T_{desm} . Esta será tanto más baja cuanto más se acerque la solución a la solución ideal, para lo cual el segundo miembro es nulo.

Pero si la temperatura de desmezcla es suficientemente pequeña, la desmezcla termodinámicamente obligatoria no se realizará efectivamente por razones de orden cinético. La difusión molecular se hace demasiado lentamente para que el sistema pueda alcanzar su estado de equilibrio en un lapso de tiempo medible. La fase mixta subsiste entonces en tanto que fase metaestable hasta el cero absoluto, en contradicción aparente con la teoría de Nernst.

11.5. Isomorfismo entre compuestos polimorfos.

Cuando uno de los compuestos o los dos son polimorfos, puede haber sincristalización entre los diferentes sistemas cristalinos en presencia. Para simplificar, consideremoslo solo en el caso del dimorfismo: el compuesto A puede existir bajo las formas A_1 y A_2 , el compuesto B bajo las formas B_1 y B_2 . Hablamos entonces de isodimorfismo por contraposición al isopolimorfismo cuando las modificaciones cristalinas son más de dos (conceptos estos dados por Perrin) (19).

Si hay formación de cristales mixtos en todas proporciones entre las formas estables A_1 y B_1 por una parte, y A_2 y B_2 por la otra, esto se traducirá por dos curvas tipo Roozeboom que no se cortan. Es lo que se conoce como isodimorfismo paralelo.

Si lo que se observa es una sincristalización continua entre las fases A_1 y B_2 por una parte y A_2 y B_1 por la otra, en este caso los dos diagramas se cortan dando diagramas del tipo

CAPITULO III. CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES.

III.1. Determinación de parámetros cristalinos.

El cálculo de los parámetros de malla se ha realizado a partir de los datos extraídos de los diagramas de rayos X realizados mediante difracción de rayos X por el método del polvo cristalino, todas las medidas han sido realizadas utilizando un patrón interno.

De todas las muestras a analizar se ha realizado un difractograma rápido, un difractograma lento y un conteo por "step-scanning". El primero de ellos se realizó como medida de control rutinario para comprobar si efectivamente existía una sola fase. El difractograma lento se realizó, en principio, pensando medir sobre él el ángulo de Bragg al que aparecía cada reflexión. Posteriormente este difractograma fue utilizado solamente para comprobar la forma de los picos de difracción con el fin de evitar cualquier tipo de solapamiento de picos y sobre todo para acotar perfectamente la zona de medida. La medida propiamente dicha se realizó por el método de "step-scanning" por conteos a goniómetro parado. Los conteos realizados a periodos de una centésima de grado nos permiten situar perfectamente el pico.

Todas las muestras eran montadas previa homogeneización con Ioduro de Cadmio, cristalográficamente bien conocido, que se utilizó como patrón interno. La utilización de este compuesto como patrón interno fue debida a que sus reflexiones no coinciden con ninguna de las de nuestras muestras. Se utilizaron las rayas (001) a 6.445 grados θ y (002) a 12.974 grados θ que abarcan todo el rango de nuestros diagramas permitiendo una buena precisión de lectura en cualquiera de sus zonas.

Los picos de difracción de las soluciones sólidas fueron indexados por continuidad con los diagramas de difracción de los cuerpos puros sin ningún problema.

El cálculo de la malla cristalina se realizó a partir de un programa de cálculo para ordenador cedido por el Laboratorio de Cristalografía de la Universidad de Burdeos. Este programa minimiza las diferencias entre Q observadas y las Q calculadas por un método de mínimos cuadrados. Este programa ha sido mejorado desde el punto de vista de su índice de confianza desde que fue utilizado por Bedouin hasta ahora.

El programa trabaja de la siguiente forma. Una vez obtenido el diagrama de difracción y leída la posición de cada familia de planos reticulares, se entran en el ordenador estos datos a la vez que una malla aproximada. El ordenador afina esta malla lo máximo posible a partir de los datos entrados. Este afinamiento se hace por ciclos sucesivos dando al final de cada ciclo la malla recalculada acompañada de las desviaciones-standard de cada uno de los parámetros cristalinos. A partir del primer ciclo en el que las desviaciones empiecen a aumentar en lugar de disminuir, el programa para el cálculo. Si la malla no se afina, el programa realiza quince ciclos sucesivos parandose automáticamente al final de ellos. Además, a cada raya de difracción que entramos como dato inicial para el cálculo, puede darsele un margen de error diferente con lo que se llega a diferenciar el peso que pueda tener cada raya en su contribución al cálculo de la malla. En nuestro caso, una vez obtenida una primera malla aproximada dejando plena libertad de cálculo, fuimos acotando el margen de error para cada una de las rayas de difracción según las apreciaciones de los picos obtenidos.

El equipo de difracción de rayos X utilizado en este trabajo, es un difractómetro PHILIPS modelo PW-1010 equipado con un tubo PW-1016 con ánodo de cobre y monocromador de grafito.

Dispone de un goniómetro vertical PW-1050 con un contador proporcional PW-1065/10
El panel registrador es modelo PW-1057.

Se ha trabajado utilizando el microcalorímetro en diferencial, esto es, en una célula se coloca el cloruro potásico y agua y en la otra célula se coloca aproximadamente la misma cantidad de agua. (Fig. III.1)

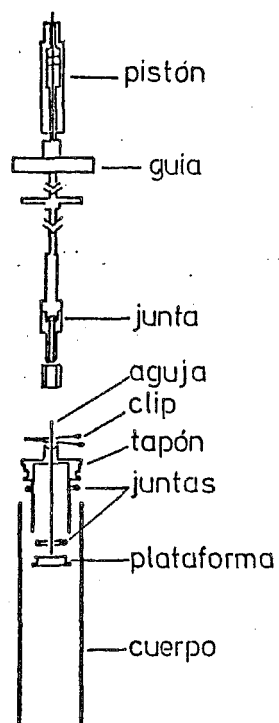


FIG.III.1.-Esquema célula disolución

Tal como se ve en el esquema, la disolución se efectúa (una vez estabilizada el conjunto) cuando la plataforma de la microcélula desciende poniendo en contacto soluto y disolvente. Aunque la utilización del montaje diferencial hace preveer que la energía debida a

Las velocidades de goniometro utilizadas han sido de $1^\circ/2\theta$ / minuto como velocidad rápida y de $1/8^\circ/2\theta$ / minuto como velocidad lenta, con patron interno.

Para la determinación de la posición de los picos de difracción con vistas al cálculo de parametros cristalinos, se ha utilizado el método denominado "step-scann" automático, a goniometro parado, con patron interno. El intervalo de medida para este método ha sido de $0.01^\circ/2\theta$.

Los picos de difracción medidos por este método con una precisión de 0.01° en θ .

11.2. Determinación de las entalpías de disolución.

Para el capítulo de las entalpías de sincristalización y tal como veremos en el capítulo VII, se hace necesaria la determinación experimental de las entalpías de disolución de las soluciones sólidas, así como la de las mezclas en idénticas proporciones.

Respecto a las entalpías de disolución de las mezclas, el problema se reduce a conocer la entalpia de disolución de los dos componentes C_{10} y C_{12} puesto que entre uno y otro, las mezclas que puedan formar deben tener una entalpia de disolución que obedezca a una variación lineal entre la de C_{10} y la de C_{12} .

Por lo tanto, se trataba de medir las entalpías de disolución de las soluciones sólidas fabricadas y de los dos componentes puros, pero antes, hemos intentado probar el método con un compuesto que se conozca perfectamente la entalpia de disolución. Para ello se ha escogido la disolución del cloruro potásico en agua que ha sido utilizado por muchos autores como producto patrón para este tipo de medidas.

Para poder medir estas entalpías de disolución, hemos medido el coeficiente de respuesta de nuestro equipo por calibración mediante efecto Joule. Esto se ha llevado a cabo a 25°C ,

temperatura a la que se realiza la disolución de cloruro potásico. Los detalles de este método de trabajo se hallan explicitados en el anexo A.

Con el fin de acercarnos al máximo a las condiciones experimentales de la disolución del cloruro potásico, la calibración se efectúa trabajando con una célula que contiene una resistencia enrollada en su pared de 998Ω e introduciendo primero una corriente eléctrica de intensidad de $0.1 \cdot \sqrt{30}$ mA durante 35 minutos y seguidamente otra de intensidad $0.1 \cdot 10$ mA durante 35 minutos. Esto supone una energía total de 0.651 calorías muy cercana a las 0.588 calorías que pone en juego la disolución de cloruro potásico.

Se ha trabajado con la pila termoelectrónica a una sensibilidad de $1000 \mu\text{V}$ / plena escala, con una cadencia del integrador electrónico equivalente a 2 impulsos/segundo y una velocidad de registro de 0.5 mm/minuto.

Realizando en estas condiciones una serie de cinco medidas, handado como resultado:

TABLA III.1

nº medidas	α (cal/imp)	$\bar{\alpha}$ (cal/imp)	σ (cal/imp)	dispersión (cal/imp)
1	0.001985			
2	0.001979			
3	0.001985	0.001980	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
4	0.001979			
5	0.001973			

Una vez determinado este coeficiente de calibración a la temperatura de trabajo, se mide el calor de disolución del cloruro potásico en agua.

Las medidas se han realizado con cantidades de cloruro potásico que oscilan entre 9 y 11 mg aproximadamente que se disuelven en 9 gr de agua destilada aproximadamente.

la caída de la plataforma debería ser nula puesto que será casi idéntica en la célula de medida y en la otra célula, hemos realizado varios ensayos en blanco haciendo caer las dos plataformas al mismo tiempo sobre agua destilada en las dos células con el fin de determinar si este efecto lleva consigo alguna liberación de energía. Como resultado se ha obtenido un valor medio de seis impulsos en el canal negativo del integrador que corresponde a un efecto endotérmico, esta energía debida a la disimetría de la caída de las dos plataformas, deberá ser sustraída de la energía puesta en juego en las disoluciones.

Como valores de referencia para la disolución de cloruro potásico en agua, se han tomado los trabajos realizados, por Somsen et. al (20), Vasil'ev et al. (21), y Oliveras et al. (22). El primero de ellos da un valor medio de 4185 ± 2 cal/mol para una dilución de 1 mol de cloruro potásico en 200 moles de agua. El segundo trabajo da un valor medio de 4195 ± 7 cal/mol para una dilución de 1 mol de cloruro potásico en 450 moles de agua. Este último trabajo determina además la variación de la entalpía de disolución con la temperatura, la cual viene expresada entre 18 y 85°C , por la ecuación:

$$\Delta H_{\text{dis}} = 5029 - 33.3.t \text{ cal. mol}^{-1}$$

Por otra parte, estos autores establecen una comparación entre los valores encontrados por diferentes autores utilizando diferentes diluciones. Para ello, refieren todos estos valores a una misma dilución (1 : 200) con lo cual son completamente comparables.

Para la corrección de los valores obtenidos a diferentes diluciones a la dilución de 1 : 200 se han utilizado los datos publicados por Lange et al. (23) que establecen la variación del calor de disolución del cloruro potásico en agua con la concentración utilizada.

Respecto a las medidas que nosotros hemos realizado, se ha trabajado a una dilución media de 1:3500 y el valor obtenido ha sido corregido mediante los datos de Lange.

El método de cálculo seguido ha sido el siguiente. Se han realizado una serie de seis medidas. A partir del número de moles de cloruro potásico y de agua utilizadas, se ha calculado el número total de moles puestos en juego y la fracción molar del soluto utilizada en cada medida. Por otra parte, a partir del coeficiente de calibración medido a 25°C y del número de impulsos debidos a la caída de las plataformas, se ha calculado la energía puesta en juego en calorías. A partir de esta energía y del número total de moles, podemos calcular la entalpía puesta en juego en calorías/mol de solución.

Esta entalpía dividida por la fracción molar de soluto utilizada nos dará la entalpía de disolución en calorías/mol de soluto. Una vez obtenidos estos valores, la entalpía de disolución a dilución infinita puede calcularse por dos caminos diferentes. El primero de ellos consiste en hallar el valor medio de las entalpías de disolución por mol de soluto, siempre y cuando se trabaje a concentraciones suficientemente pequeñas para que no exista variación de la entalpía de disolución con la dilución. El segundo camino consiste en extrapolar los valores de entalpías de disolución por mol de solución al cero de fracción molar del soluto (o lo que es lo mismo, dilución infinita). Esto se realiza de la siguiente forma. Si representamos los valores de las entalpías de disolución por mol de solución en función de las fracciones molares de soluto a las que se ha realizado cada medida, podremos ajustar los puntos obtenidos mediante un polinomio, cuyo grado variaría según los casos, nosotros hemos utilizado una recta, que pase por el origen. El valor de la pendiente de esta recta nos da directamente la entalpía de disolución a solución infinita. En nuestro caso, el primer método se ha revelado más eficaz.

Como resultado de nuestras medidas obtenemos los siguientes resultados. (Tabla III.2).

TABLA III.2.

	m_s (g)	m_d (g)	x_s	ΔH (Kcal)	ΔH_{dis} (Kcal/mol)
1	0.0113	9.0406	$3.03 \cdot 10^{-4}$	0.62	4100
2	0.0105	9.0059	$2.82 \cdot 10^{-4}$	0.57	4072
3	0.0105	9.0165	$2.82 \cdot 10^{-4}$	0.61	4320
4	0.0106	9.0266	$2.83 \cdot 10^{-4}$	0.60	4202
5	0.0114	9.0127	$3.06 \cdot 10^{-4}$	0.64	4176
6	0.0097	9.0343	$2.59 \cdot 10^{-4}$	0.55	4237

Los símbolos utilizados en esta tabla y en las que daremos más adelante son los siguientes:

- m_s : cantidad de producto utilizado en gramos
- m_d : cantidad de disolvente utilizado en gramos
- n_t : número total de moles utilizado
- x_s : fracción molar de soluto utilizado
- ΔH : energía puesta en juego en la disolución en calorías
- ΔH_{dis} : calor de disolución por mol de soluto en calorías por mol de soluto.

El tratamiento matemático de estos datos experimentales ha sido realizado según un tratamiento clásico (Borel, et al. 24) que nos permite obtener el valor medio ponderado así como la desviación standard teniendo en cuenta el número de medidas independientes realizadas.

El valor de los errores ha sido determinada a partir de las desviaciones-standard utilizando la tabla de Student (24) escogiendo un coeficiente de confianza del 90%.

Esto nos dá como resultado, a partir de las entalpias de disolución por mol de soluto:

$$\Delta H = 4184 \pm 40 \text{ cal/mol}$$

valor que debe ser corregido a una disolución de 1: 200 para poder ser comparado con los valores que dan los diferentes autores.

Esta corrección dá como resultado:

$$\Delta H = 4217 \pm 40 \text{ cal/mol.}$$

para el calor de disolución de KCl a dilución 1:200.

Una vez comprobada la validez del método experimental, pasamos a determinar el calor de disolución de nuestros productos. Estas medidas se realizan utilizando condiciones experimentales diferentes a las utilizadas en el KCl. La temperatura de trabajo pasa de 25 a 60°C. La sensibilidad de 1000 a 250 μV plena escala. La medida de la superficie de los picos se hace por planimetría o por el método de pesada en lugar de utilizar la integración electrónica. Todo ello nos lleva a determinar de nuevo la constante de calibración de nuestro equipo en estas condiciones de trabajo.

TABLA III,3

nº medidas	α (cal/cm ²)	$\bar{\alpha}$ (cal/cm ²)	σ (cal/cm ²)	dispersión (cal/cm ²)
1	0.009390	0.009414	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
2	0.009242			
3	0.009465			
4	0.009447			
5	0.009225			
6	0.009713			

Como disolvente se ha escogido el ácido fórmico. Tan solo este producto permite disolver nuestros compuestos con una cierta rapidez y aún así ha sido necesario trabajar a 60°C para que la disolución fuera prácticamente instantánea. La utilización del ácido fórmico como disolvente ha supuesto un perjuicio importante en nuestras medidas. Al tratarse de un producto fuertemente volátil, aunque la célula de trabajo está prácticamente cerrada siempre existe una pequeña volatilización que crea presiones de valor en el interior de la célula difícilmente controlables. De todas formas este efecto se atenúa al utilizar el método diferencial.

La dilución empleada oscila alrededor de los $2 \cdot 10^{-3}$ moles por litro, lo cual nos permite afirmar que las medidas se llevan a cabo a dilución casi infinita.

III.3. Determinación de las entalpías de fusión.

La medida de los calores de fusión de las soluciones sólidas así como los de los compuestos puros C_{10} y C_{12} se ha realizado mediante Análisis Térmico Diferencial, cuya descripción detallamos en el anexo B.

No vamos a entrar aquí a explicar con detalle la técnica experimental y sus bases teóricas para la obtención de los calores de fusión mediante ATD puesto que ello es objeto de un trabajo realizado en este Departamento y de próxima publicación (25), pero sí daremos algunos detalles referentes a la metodología empleada.

Para el cálculo de calores de fusión por ATD es necesario determinar previamente la constante de proporcionalidad entre superficie del pico y energía ligada a la transición y su variación con la temperatura para el equipo experimental que va a ser utilizado. Aunque esta cuestión es muy importante en esta técnica y hoy en día es un tema de trabajo actual en este estudio nos limitamos a emplear la constante de proporcionalidad que nos proporciona el estudio realizado por Artús (25) utilizando el mismo equipo y las mismas condiciones experimentales que se han utilizado al realizar esta calibración.

Una vez que disponemos de esta constante, el problema se reduce al cálculo de la entalpía de fusión de nuestros compuestos a partir de las curvas de ATD realizadas.

De todas formas, creemos necesario mencionar la constante de proporcionalidad que ha sido obtenida realizando varios ATD de cada uno de una serie de sustancias recomendadas por diversos autores como patrones (de los cuales se conoce con precisión la energía ligada a su transición) y su posterior ajuste por mínimos cuadrados de la constante obtenida para cada uno de ellos.

Esta constante viene expresada en $\mu V \cdot \text{min} \cdot \text{cal}^{-1}$ puesto que después, el cálculo de la entalpía de fusión se realiza a partir de la expresión:

$$\Delta H = \frac{\Delta T \cdot A}{V \cdot \frac{1}{k}}$$

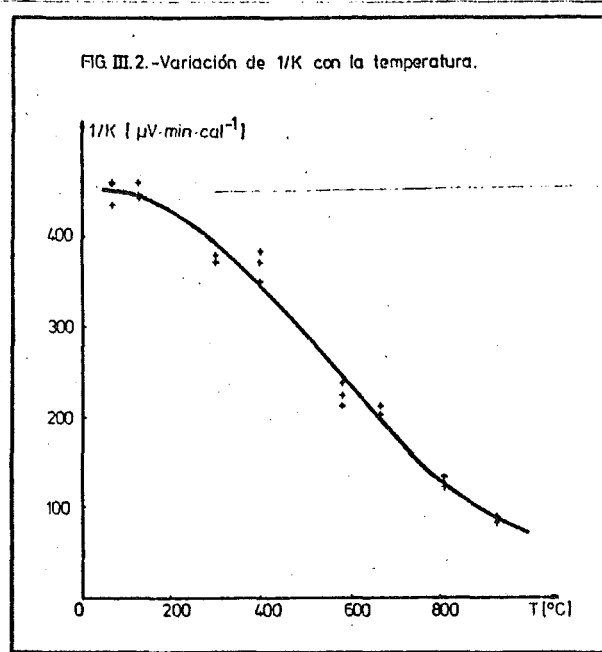
donde ΔT es la sensibilidad utilizada en $\mu V \cdot \text{cm}^{-1}$; A es la superficie del pico en cm^2 ; V es la velocidad del papel de registro en $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

De esta forma, obtenemos la entalpía de fusión para cualquier condición de sensibilidad y velocidad de registro, expresada en calorías o bien en calorías $\cdot \text{mol}^{-1}$ a partir de la masa de producto utilizada y su peso molecular. La relación de compuestos patrón utilizados viene dada por la tabla III.4.

TABLA III.4

Sustancia	T_f °C	H (cal \cdot g $^{-1}$)
ácido estearico	68	47.5
nitrate potásico	127.7	13.2
perclorato potásico	299.5	24.2
dicromato potásico	398	28.9
sulfato potásico	583	11.13
chromato potásico	665	8.52
carbonato bárico	810	22.65
carbonato estroncio	925	31.84

la fig. III.2 nos dá la variación de la constante de proporcionalidad $1/k$ en función de la temperatura.



Las condiciones experimentales con las cuales ha sido realizada esta calibración y las medidas posteriores son las siguientes: 250 V de sensibilidad, 50 mm . min⁻¹ de velocidad de registro, 3°C . min⁻¹ de velocidad de aumento de temperatura, masas de sustancia que oscilan entre 5 y 25 mg, y atmosfera de aire.

III.4. Determinación de las temperaturas de equilibrio sólido-líquido.

Esta determinación ha sido pensada como una caracterización más que pudiera aportar algún elemento de comparación entre los dos tipos de soluciones sólidas.

Para realizar las mediciones de las temperaturas de equilibrio, el método es sencillo. Se han efectuado análisis térmico diferencial (un mínimo de dos medidas) de cada una de las soluciones sólidas. La curva de ATD de las soluciones sólidas realizado en aumento de temperatura, nos muestra un pico endotérmico de fusión que en la mayoría de los casos está desdoblado y esto nos permite discernir el solidus del liquidus.

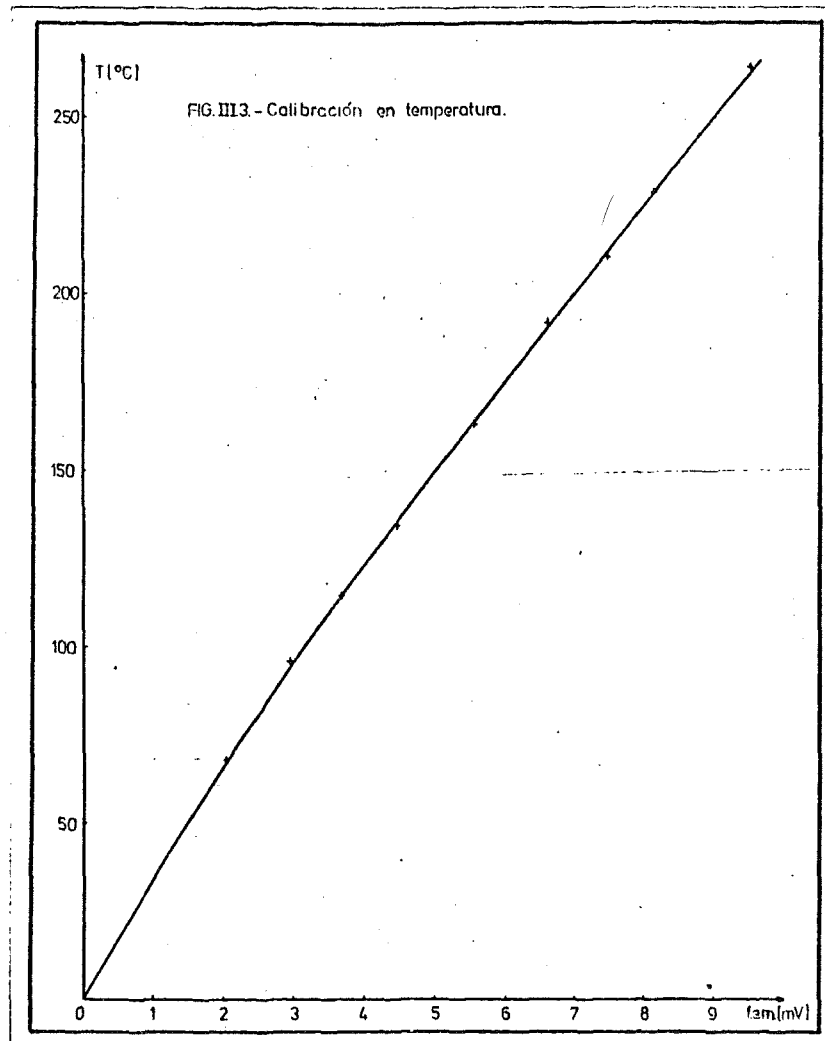
De todas formas, y con el fin de la medición de estas temperaturas de equilibrio tengan una cierta exactitud, siguiendo las recomendaciones del International Conference Thermal Analysis (ICTA) (26) se ha efectuado la calibración de nuestro equipo a partir de sustancias patrón de las cuales se conoce la temperatura de transición. Esta calibración se ha llevado a cabo registrando la curva de ATD en las condiciones operatorias propias del estudio. Como sustancia patrón se han utilizado los productos comercializados por la casa REICHERT que abarcan un rango de temperatura desde 68°C hasta 263°C, dentro del cual quedan ampliamente incluidas todas nuestras muestras.

Los productos utilizados son los siguientes. (Tabla III.5).

TABLA III.5.

<u>Producto</u>	<u>Temperatura (°C)</u>
azobenzol	68
benzil	95
fenacetina	134.5
acetanilida	114.5
benzanilida	163
salofen	191
diciandiamida	210
sacarina	228
fenolftaleina	263

El resultado de esta calibración viene representado por la figura siguiente (fig. III.3)
Esta gráfica representa el ajuste por mínimos cuadrados de los puntos experimentales: a
partir de este ajuste obtenemos un listado de correspondencia entre fuerza electromotriz
y temperatura que nos permite prescindir de la determinación a partir de la gráfica.



CAPITULO IV. DIACIDOS PUROS.

IV.1. Productos de partida.

Los productos utilizados para realizar el presente estudio forman parte de los diácidos alifáticos saturados con cadena normal de la serie par.

Dentro de esta serie y de acuerdo con las conclusiones establecidas por Bédouin (3), se han escogido el ácido decanodióico y el ácido dodecanodióico.

Los productos utilizados provienen:

C₁₀ - Merck - Schuchardt (para síntesis)

C₁₂ - Merck - Darmstadt (para síntesis)

Los productos comerciales presentan una pureza mediocre. Por ello, se han sometido ambos productos a una purificación previa por cristalizaciones sucesivas, sea en el agua destilada o sea en ácido fórmico.

En este estadio los controles de pureza, (cromatografía en fase gaseosa, espectrografía de masas, RMN, análisis químico y análisis térmico diferencial) muestran una neta mejora del porcentaje de pureza.

Hemos juzgado útil el proceder a una última purificación por sublimación; los controles de pureza muestran que mediante este método llegamos a un grado de pureza, siempre superior al 99%.

IV.2. Acido decanodióico $\text{COOH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$

También llamado sebácico del latín sebaceus o sebum.

Se conoce su existencia desde 1801 y su obtención ha sido objeto de varias patentes debido a su interés comercial.

Tanto el ácido como sus derivados tienen una gran variedad de usos industriales como plastificantes, lubricantes, aceites de bombas de difusión, y en la manufactura de resinas alquídicas, ésteres poliamídicos, cosméticos, esencias de frutas, velas, etc.

Diversos autores (27, 28, 29, 30, 31, 32) han realizado estudios sobre el ácido sebá-cico llegando a determinar las más importantes propiedades físico-químicas.

IV.2.1. Características cristalográficas.

Cristaliza en el sistema monocíñico dentro del grupo espacial $P2_1/c$. Sus parámetros de malla han sido determinados por Caspari (33), Housty (4) y Bédouin (3). En la misma tabla IV.1, damos también nuestros resultados. Para el cálculo de esta malla hemos seguido el método descrito en el capítulo III.

TABLA IV.1

Autores	$a(\text{Å})$	σ	$b(\text{Å})$	σ	$c(\text{Å})$	σ	$\beta(^{\circ})$	σ
Caspari (1928)	15.02		4.96		10.05		133.83	
Housty (1964)	15.04		5.00		10.17		133.16	
Bédouin (1971)	15.057	0.006	4.987	0.002	10.189	0.005	132.93	0.06
Este trabajo	15.064	0.006	4.987	0.004	10.142	0.006	133.14	0.05

De todas formas, hay que decir que no existen diferencias notables en los parámetros "a" y "b" y que solo son ligeramente diferentes los parámetros "c" y " β ". Estas diferencias entre los resultados de Bédouin y los nuestros, según nuestro criterio, podrían imputarse a una mejor purificación de nuestros productos.

La estructura del ácido sebácico fue determinada por Housty (34). La disposición esquemática de las moléculas sobre las dos proyecciones principales hk_0 y h_0l es la siguiente. (Vea-se Fig. VI.1).

Tal como mostró Dupré La Tour (35) y más recientemente Bédouin (3), el ácido sebácico solo muestra una fase estable a presión atmosférica.

IV.2.2. Características energéticas.

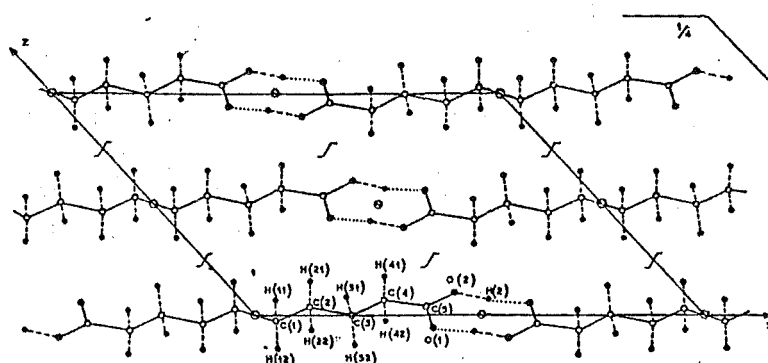
Por último, como complemento a esta caracterización del ácido sebácico vemos el valor de su entalpía de disolución y de la fusión.

De entre la bibliografía consultada, que hace referencia tanto al ácido sebácico como al ácido dodecanodécico, tan solo los trabajos de Davies and Jones (36), Davies, Jones and Thomas (37) y Davies and Griffiths (38) hacen referencia a este tipo de compuestos y el último de ellos da medidas sobre la disolución de estos diácidos en benceno y en solución acuosa.

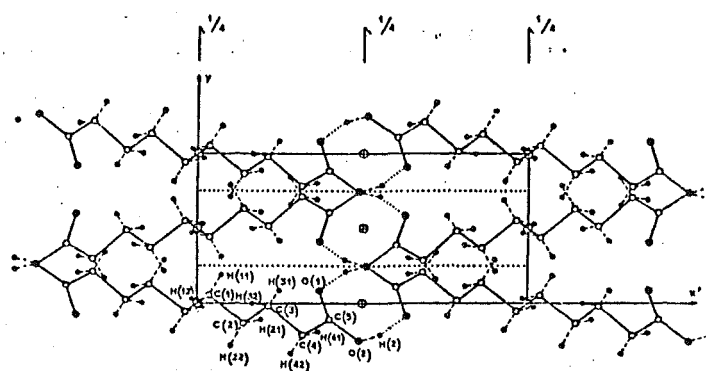
El valor de la entalpía de disolución de este producto en ácido fórmico a 60°C , viene dado por la tabla IV.2. (Dicha tabla viene dada en la página siguiente).

El conjunto de esta serie de once medidas, nos da como resultado un valor de:

$$\Delta H_{\text{dis}}^{\text{C}} = 9.18 \pm 0.08 \text{ kcal/mol}$$



a - Proyección según el eje Oy



b - Proyección según el eje Oz

FIG. IV. 1.- Acido sebáico:
proyecciones de la estructura.

TABLA IV.2

	m_s (g)	m_d (g)	x_s	ΔH (Kcal)	ΔH_{dis} (Kcal/mol)
1	0.0043	10.9909	$8.92 \cdot 10^{-5}$	0.13	6.34
2	0.0034	10.9986	$7.03 \cdot 10^{-5}$	0.14	8.31
3	0.0038	10.9929	$7.87 \cdot 10^{-5}$	0.17	8.91
4	0.0036	10.9967	$7.45 \cdot 10^{-5}$	0.24	13.31
5	0.0036	10.9954	$7.45 \cdot 10^{-5}$	0.15	8.26
6	0.0037	10.9936	$7.66 \cdot 10^{-5}$	0.17	9.34
7	0.0054	10.9981	$11.47 \cdot 10^{-5}$	0.29	11.03
8	0.0021	10.9900	$4.36 \cdot 10^{-5}$	0.07	6.78
9	0.0029	10.9949	$5.99 \cdot 10^{-5}$	0.15	10.76
10	0.0028	10.9916	$5.78 \cdot 10^{-5}$	0.13	9.43
11	0.0035	10.9979	$7.24 \cdot 10^{-5}$	0.15	8.56

En lo referente a la entalpia de fusión y comparada al valor obtenido por Bédouin:

	ΔH_{fus}^{C10} [Cal/mol]
Bédouin (1971)	9700 ± 500
este trabajo	10500 ± 420

IV.3. Acido dodecanodíico $\text{COOH} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$

El ácido dodecanodíico $\text{COOH} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$, en lo referente a su obtención y debido a su interés comercial, ha sido objeto de varias patentes al igual que el ácido sebácico.

Sus propiedades físico-químicas más importantes, han sido objeto de estudio por diversos autores dentro del contexto de los diácidos alifáticos saturados. Por ello dichos estudios son los mismos que se han especificado para el ácido sebácico.

IV.3.1. Características cristalógraficas.

Cristaliza en el sistema monoclinico dentro del grupo espacial $P2_1/c$. Sus parámetros de malla han sido calculados por Caspari (33) Housty (4) y Bédouin (3). En la misma tabla IV.3 damos tambien nuestros valores. El método de cálculo ha sido analogo al utilizado para el ácido sebácico.

TABLA IV.3

Autores	a (Å)	σ	b (Å)	σ	c (Å)	σ	β (°)	σ
Housty (1966)	17.62		4.93		10.20		132.33	
Bédouin (1971)	17.594	0.003	4.933	0.001	10.174	0.001	132.35	0.03
Este trabajo	17.594	0.008	4.933	0.003	10.174	0.005	132.35	0.03

A diferencia del C_{10} , los resultados obtenidos en este caso, además de ser coherentes entre ellos, lo son tambien con los propuestos de Bédouin. Esto se explica porque la purificación del ácido dodecanodíico es más fácil que el ácido sebácico.

La estructura del ácido dodecanodiico que determinado por Housty (39) y esquematicamente, la disposición de las moléculas sobre las dos proyecciones principales hk0 y h0l, viene representada por las proyecciones siguientes. (Vease figura IV.2)

Al igual que el ácido sebáico, este diácido solo presenta una fase estable a presión atmosférica

IV.3.2. Características energéticas.

Al igual que en el caso del ácido sebáico, acabaremos la caracterización de este diácido dando la entalpía de disolución en ácido fórmico a 60°C, y la entalpía de fusión.

Para la disolución tenemos:

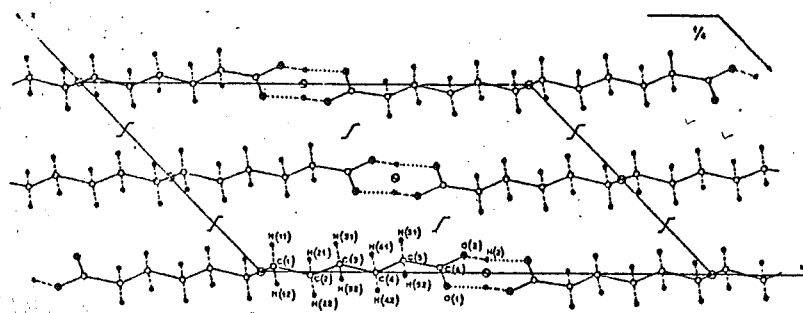
TABLA IV.4

	m_s (g)	m_d (g)	x_s	ΔH (Kcal)	ΔH_{dis} (Kcal/mol)
1	0.0032	10.9928	$5.82 \cdot 10^{-5}$	0.14	9.75
2	0.0033	10.9940	$5.99 \cdot 10^{-5}$	0.14	9.49
3	0.0030	10.9960	$5.44 \cdot 10^{-5}$	0.13	9.85
4	0.0031	10.9951	$5.65 \cdot 10^{-5}$	0.16	11.63
5	0.0031	10.9935	$5.65 \cdot 10^{-5}$	0.15	10.96
6	0.0032	10.9925	$5.82 \cdot 10^{-5}$	0.13	9.22

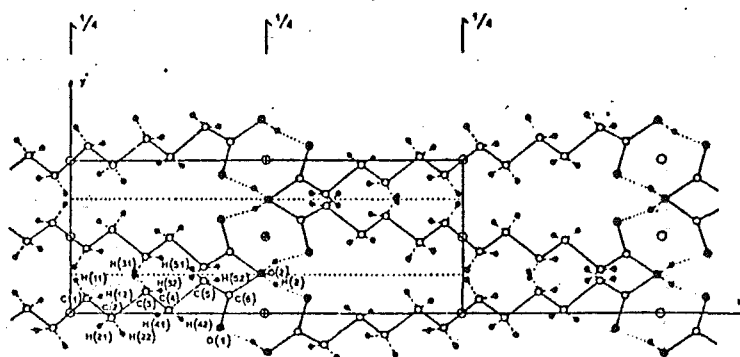
La serie de seis medidas realizada ha dado como resultado:

$$\Delta H_{dis}^{C_{12}} = 10.15 \pm 0.14 \text{ Kcal/mol}$$

En lo referente a la entalpía de fusión y tomando como referencia el valor dado por Bédouin, tenemos:



a - Proyección según el eje Oy



b - Proyección según el eje Oz

FIG.IV.2.- Acido dodecanodióico:
proyecciones de la estructura.

$$\Delta H_{\text{fus}}^{C_{12}} \quad [\text{cal/mol}]$$

Bédouin (1971)	12200 \pm 600
este trabajo	12862 \pm 514



CAPITULO V - OBTENCION DE SOLUCIONES SOLIDAS.

V.1.- Método de preparación.

Hemos mostrado ya en el capítulo precedente que la presencia de impurezas puede modificar las características cristalográficas de los diácidos. Esto nos conduce, en primer lugar, a trabajar siempre con los mismos productos de partida de pureza controlada, y en segundo lugar, a tomar de nuevo la caracterización de las soluciones sólidas de fusión siguiendo la metodología de Bédouin de forma que podamos estar en disposición de realizar comparaciones válidas entre los dos tipos de soluciones sólidas. Esto está a la vez justificado dado que la precisión de los métodos de cálculo se han mejorado ultimamente.

V.1.1. Soluciones sólidas por "fusión-templado".

Este método de preparación es posible porque existe un dominio de solubilidad continua a alta temperatura.

La técnica consiste en fundir los productos puros, en proporciones definidas, y después templar la mezcla fundida sea en el nitrógeno líquido, sea en un baño helado, sea simplemente en el aire. Esta técnica permite fijar la solución sólida buscada sin grandes dificultades.

V.1.2. Soluciones sólidas por "sublimación".

Veamos ahora el segundo camino de formación de soluciones sólidas que denominamos de "sublimación" y que es la base del trabajo realizado.

Tal como se ha explicado con anterioridad, nuestra primera finalidad consiste en conseguir un nuevo método de fabricación de las soluciones sólidas de forma que se pueda asegurar que la incorporación a la malla de la solución sólida se realiza molécula a molécula.

La mejor forma de conseguir esto es pasando por la fase vapor. Una vez planteada esta hipótesis de trabajo, surgía el problema experimental. Había que poner a punto una técnica idónea para llevarla a cabo y había que resolver una serie de problemas que se planteaban tales como la concentración de la solución sólida obtenida, la posibilidad de obtención de soluciones sólidas de diferente concentración, etc.

En primer lugar, muy pocos autores han trabajado sobre la sublimación del ácido sebá-cico y el ácido dodecanodíico y ninguno sobre este método de obtención de soluciones sólidas. Las únicas experiencias que conocemos en las que se haya realizado la sublimación de estos diácidos son las llevadas a cabo por Davies et al. (40, 37, 36, 41) y nunca con el fin de fabricar soluciones sólidas.

Aunque el planteamiento de partida hacía presumir que la puesta en práctica de esta técnica de obtención de soluciones sólidas sería de sencilla ejecución, la obtención de resultados satisfactorios resultó muy laboriosa y fue necesario poner en marcha una serie de controles muy rigurosos con el fin de asegurar la repetibilidad de los resultados obtenidos.

El problema consistía en primer lugar en realizar una buena sublimación de los productos de partida, asegurar la formación de una solución sólida de concentración determinada y homogénea, cristalizar estas soluciones sólidas formadas en estado de vapor y conseguir por último, que el producto resultante no hubiera descendido de pureza.

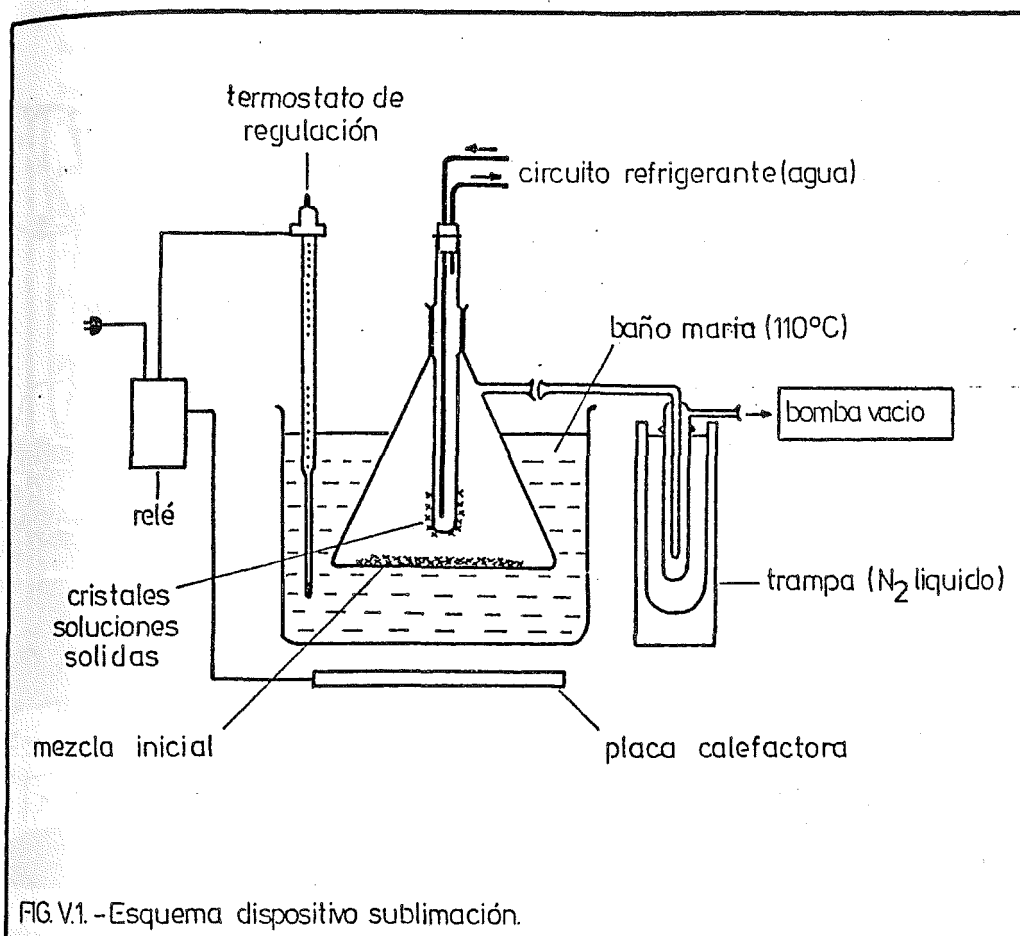
Para que todo esto se cumpliera, la sublimación se realizó en vacío tanteando diferentes temperaturas de sublimación.

Supuesta la formación de la solución sólida a partir de las moléculas de ambos componentes en estado de vapor, era necesario volver a pasar el producto resultante a sólido cristalino. Para ello se estableció una diferencia de temperatura entre el entorno gaseoso y la superficie donde se pretendía realizar la cristalización. Se probaron diferentes refrigerantes para esta superficie (nitrógeno líquido, nieve carbónica, una corriente de agua) con el fin de que la solidificación no se produjera ni demasiado rápida ni demasiado lentamente.

Por último, y una vez probado el dispositivo con los dos componentes puros por separado, se trataba de conseguir que pudieramos obtener soluciones sólidas de diferentes concentraciones. Para ello se fueron llevando a cabo diferentes métodos comenzando por colocar ambos productos de partida en proporciones determinadas y separados por una delgada capa de papel de aluminio, pasando por la colocación de los productos de partida en cristalizadores de vidrio totalmente separados y recubriendo totalmente la superficie del dispositivo. Finalmente el mejor método se ha obtenido colocando mezclas de los productos previamente homogeneizadas y en proporciones prácticamente indeterminadas. La composición de la solución sólida se determina después de su obtención. Así, empíricamente, podemos obtener soluciones sólidas de diferentes concentraciones, haciendo variar la proporción de la mezcla de partida.

Todas estas tentativas nos condujeron al montaje que muestra el esquema que nos permitió estandarizar una técnica apropiada para la obtención de soluciones sólidas a partir de la fase vapor siempre que esta obtención fuera acompañada de una serie de controles necesarios para la determinación de la concentración de las soluciones sólidas obtenidas así como en lo referente a la homogeneidad de estas soluciones sólidas. (Véanse figs. V.1 y V.2, en páginas siguientes).

Como puede apreciarse en el esquema y en la fotografía, el dispositivo se montó finalmente tomando como elemento base un erlenmeyer en cuyo interior se colocó un tubo refrigerado mediante una corriente de agua constante. Todo este conjunto era calenta-



do al baño maría asegurando en su interior una temperatura de 110°C controlada periódicamente. En el interior del erlenmeyer se hizo el vacío mediante una banda rotativa intercalando entre ésta y el recipiente, una trampa de nitrógeno líquido.

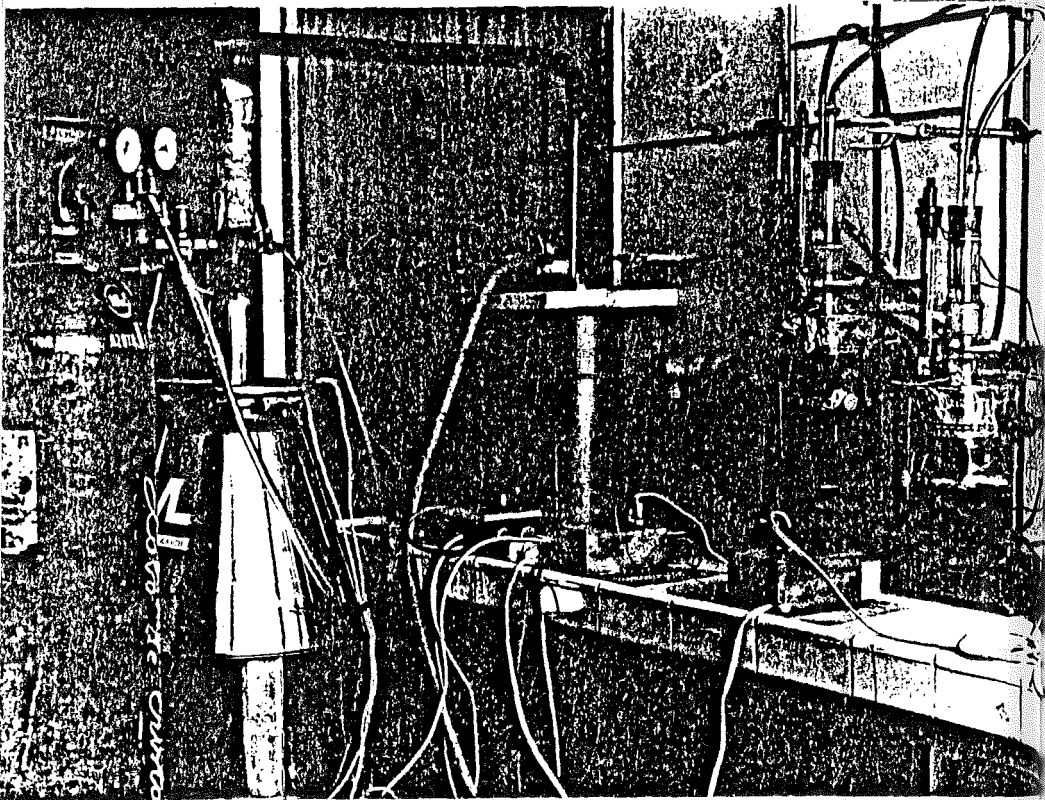


FIG.V.2.-Dispositivo sublimación.

La metodología a seguir era la siguiente. Partiendo ya del dispositivo a 110°C y con la corriente de agua estabilizada y un vacío constante, la mezcla homogeneizada de C_{10} y C_{12} en proporciones determinadas se colocaba en la base del erlenmeyer ocupando toda su superficie. Es necesario remarcar la importancia de la necesidad absoluta de la utilización del vacío durante la sublimación, dado que de lo contrario provocaremos el "cracking" de los diácidos como muestra el control por espectrometría de masas. El dispositivo así montado permanecía produciendo el proceso de sublimación-solidificación durante varios días hasta que se hubiera formado una cantidad suficiente de solución sólida cristalina. Una vez conseguido esto era extraído el tubo y recogido de su superficie el producto resultante.

Respecto al producto obtenido hay que decir algunas cosas:

En primer lugar, no es posible preparar grandes cantidades de producto durante una experiencia. En efecto, para obtener una solución sólida homogénea y de composición constante, es necesario que la composición de la fase gaseosa permanezca constante en el transcurso de la experimentación. Esto supone que podemos considerar que, en su globalidad, la concentración de la mezcla de partida permanece prácticamente constante.

En segundo lugar, dados los diferentes factores experimentales, era prácticamente imposible reproducir rigurosamente la obtención de soluciones sólidas con la misma concentración. Por estas razones, nos vimos obligados a trabajar con cantidades muy pequeñas de producto lo cual representa un inconveniente en el desarrollo de las diferentes determinaciones.

V.2. Concentración de las soluciones sólidas obtenidas.

Tanto por uno u otro método de preparación obtenemos cada vez una solución sólida homogénea y no una mezcla. La prueba cristalográfica está mostrada en la figura V.3, y remarcaremos que para una misma concentración los dos métodos de preparación no dan como resultado las mismas características cristalográficas.

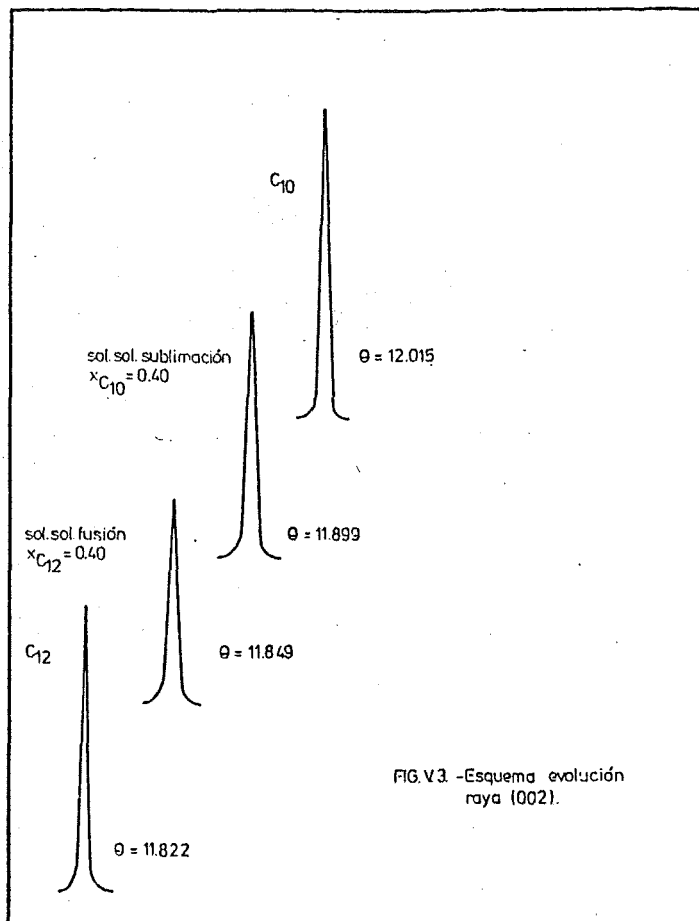


FIG. V.3 -Esquema evolución
raya (002).

En lo referente a las soluciones sólidas obtenidas por el método de "fusión-templado" (que a partir de aquí denominaremos como soluciones sólidas de fusión) no hay ningún problema respecto a su concentración. Estas soluciones sólidas mantienen su concentración a través del proceso de fusión y solidificación, por lo que la concentración de la solución sólida resultante viene determinada por la proporción de ambos componentes

en la mezcla de partida. Para permitir una mejor comparación de los resultados de cada serie, hemos fabricado estas soluciones sólidas a concentraciones idénticas a las obtenidas por sublimación.

Pero esto no sucede en las soluciones sólidas obtenidas a partir del estado de vapor (que a partir de ahora denominaremos soluciones sólidas de sublimación). La proporción de ambos componentes en la mezcla de partida no se mantiene durante el proceso de sublimación dado que los diácidos no poseen idénticas tensiones de vapor. Por lo tanto, la solución sólida no tiene que tener la misma concentración que la mezcla de partida.

Para determinar esta concentración fue necesario poner a punto un método adecuado, lo cual se logró mediante cromatografía en fase gaseosa acoplada al Espectrógrafo de masas previa metilización con diazometano. En primer lugar se efectúa una calibración a partir de una mezcla equimolecular con el fin de determinar el coeficiente de respuesta del C_{12} respecto al C_{10} . Este coeficiente consiste en la relación entre el producto de la altura por el tiempo al que aparece el pico del C_{12} respecto al producto de la altura por el tiempo al que aparece el pico del C_{10} .

Una vez determinado este coeficiente, para una solución sólida cualquiera podemos conocer el número de moles de C_{12} para un mol de C_{10} lo cual puede expresarse posteriormente en porcentaje molar de uno de los dos componentes. Este método de determinación de la concentración de una solución sólida fué evaluado en un 1%. Ante todo, la utilización de este método nos permitió probar la homogeneidad de las soluciones sólidas de sublimación en cuanto a la concentración, realizando determinaciones tomando muestras en diferentes puntos del tubo refrigerado. De aquí se desprendió un resultado importante: la solución sólida es homogénea, esto es, la concentración es la misma para todas las tomas de ensayo, sea cual sea su emplazamiento en el tubo.

Este método nos ha permitido conocer la concentración de cada solución sólida obtenida a partir de la fase vapor.

Una vez determinada la concentración de todas las soluciones sólidas obtenidas pudimos poner en evidencia que aunque las mezclas de partida se habían construido haciendo variar la proporción molar de ambos componentes cada 10%, las soluciones sólidas obtenidas quedaban agrupadas en la zona central de concentración abarcando un margen que va desde el 20% hasta el 70% en C_{12} . A este respecto hay que decir algunas cosas. El paso de la mezcla de C_{10} y C_{12} a la solución sólida se produce en dos etapas, una de paso de la mezcla a vapor y otra de paso de vapor a cristal de solución sólida. Veamos estos pasos un poco en detalle. El primero de ellos, y dada la geometría de nuestro dispositivo, se produce a una temperatura cercana a los 100°C según hemos podido comprobar experimentalmente. Este paso, si admitimos que los dos componentes se comportan como un gas perfecto y que la temperatura se mantiene constante, vendrá regido por la ley de Raoult, según la cual la presión de vapor de un componente a una temperatura dada es igual a la presión de vapor de la sustancia pura multiplicada por su fracción molar en la mezcla. Por lo tanto, si conocemos la composición de la mezcla de partida y la presión de vapor de cada uno de los componentes puros, podremos conocer la composición del gas que hemos producido. La composición de la mezcla la conocemos y la presión de vapor de los dos diácidos viene dada en el trabajo de Davies y Thomas (41) como:

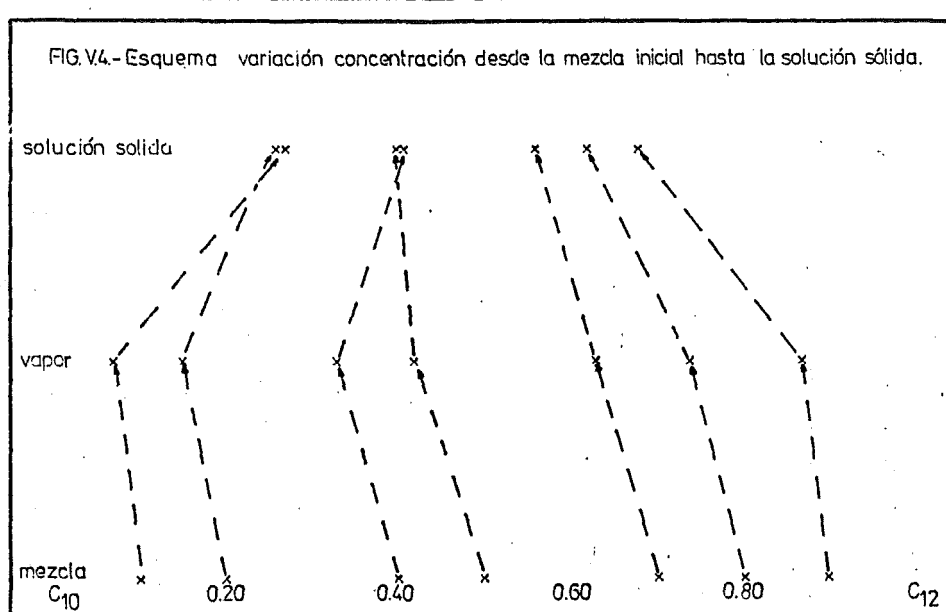
$$\text{Log } p_{C_{10}} = 18.911 - \frac{8395}{T}$$

$$\text{Log } p_{C_{12}} = 17.728 - \frac{8006}{T}$$

El cálculo de la composición del vapor nos da como resultado a 100°C (aproximadamente dada la indefinición de la temperatura):

$X_{C_{12}}$ mezcla	$X_{C_{12}}$ vapor (calculada)
0.10	0.07
0.20	0.15
0.40	0.33
0.50	0.42
0.70	0.63
0.80	0.74
0.90	0.87

Ahora bien, a partir de esta mezcla nosotros construimos una solución sólida en estado cristalino. Para realizar este paso nos servimos de diferencia de temperatura existente entre la fase vapor y la superficie de cristalización. Dado que el objeto de nuestro trabajo no es la obtención de monocristales, esta diferencia de temperatura se mantuvo elevada con el fin de favorecer la rapidez de formación de solución sólida. La temperatura a la cual cristaliza la solución sólida es un dato mal conocido puesto que si bien la superficie de cristalización esta refrigerada por una corriente de agua (seguramente a unos 25°C), la influencia del entorno a una temperatura más alta no es despreciable. De todas formas, lo que a nosotros nos interesa más es la composición de esta solución sólida. El paso de la fase vapor a la fase sólida vendrá determinado por el equilibrio sólido-vapor, pero este es desconocido y no es el objetivo de nuestro trabajo determinarlo. Debido a esto la composición de la solución sólida ha tenido que determinarse experimentalmente via cromatografía. El esquema de la figura V.4. nos muestra la variación de composición de la mezcla inicial a la fase vapor y de ésta a la solución sólida cristalina. Este esquema nos da una idea de como debe ser el diagrama de equilibrio sólido vapor. El hecho de que en el paso del vapor al sólido exista una convergencia hacia la zona central de concentraciones nos indica que deben existir dos zonas diferenciadas con inclinaciones diferentes y cuyo máximo se situaría hacia el centro del diagrama en donde seguramente existe el punto azeotropo. Esto nos hace pensar en un diagrama del tipo Roozeboom II.



Por ultimo, podemos decir que cada solución sólida, sea cual sea su modo de preparación, ha sido controlada por espectrometría de masas, lo cual nos permite decir que este método de preparación mantiene la pureza inicial de los productos de partida.

CAPITULO VI. PARAMETROS CRISTALINOS

VI.1.- Método utilizado.

Este capítulo se ha caracterizado de la siguiente forma. Se trata de dar los resultados obtenidos desde el punto de vista cristalográfico para los dos tipos de soluciones sólidas. Esta descripción será acompañada por la comparación entre los resultados obtenidos por Bédouin con los correspondientes a nuestras soluciones sólidas de fusión, reservando para el capítulo VIII la comparación y discusión entre los dos tipos de formación de solución sólida (fusión y sublimación).

Ya hemos descrito en el capítulo III el método que hemos utilizado para la determinación de los parámetros cristalinos. De todas formas, aquí haremos algunas puntualizaciones en lo que se refiere a los resultados obtenidos para las soluciones sólidas.

Como pudimos darnos cuenta en la figura V.3, la anchura de las rayas de difracción de las soluciones sólidas (sean de fusión, sean de sublimación) son comparables a la de las rayas de los cuerpos puros, y esto es cierto en todo el dominio de concentraciones estudiado. Esto nos autoriza a utilizar la misma precisión en la medida de la posición de las rayas de difracción.

De todas formas, para que este cálculo sea lo más correcto posible hay que introducir un número apreciable de rayas. Puesto que trabajamos en el sistema monoclinico (cuatro parámetros) hay que partir de cuatro datos independientes como mínimo. Las soluciones sólidas con las que nosotros hemos trabajado, presentan tan solo seis picos de difracción detectables, lo cual dificulta enormemente el cálculo, puesto que cada una de las rayas tiene un peso específico muy importante en la definición de la red. Por esta razón,

mientras en los componentes puros podemos definir la malla hasta la milésima de \AA , en el caso de las soluciones sólidas nos limitamos a darla hasta la centésima de \AA variando la fiabilidad de esta centésima según los casos.

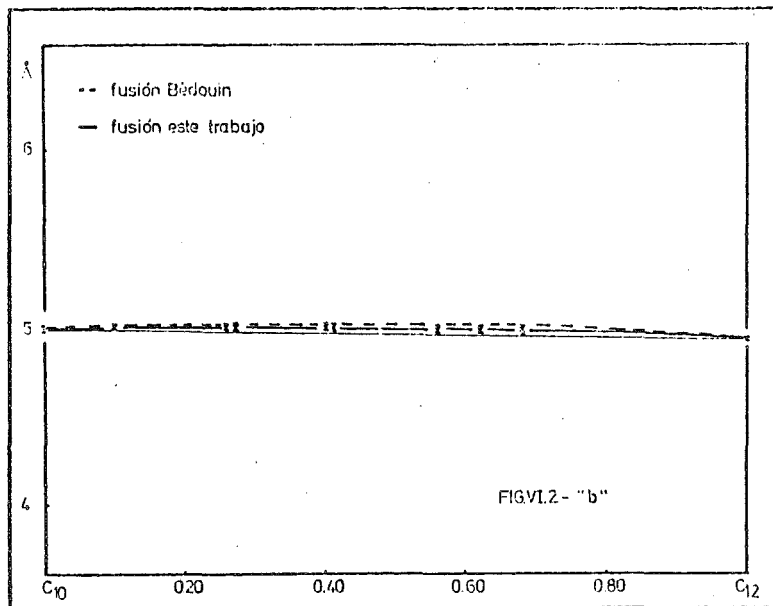
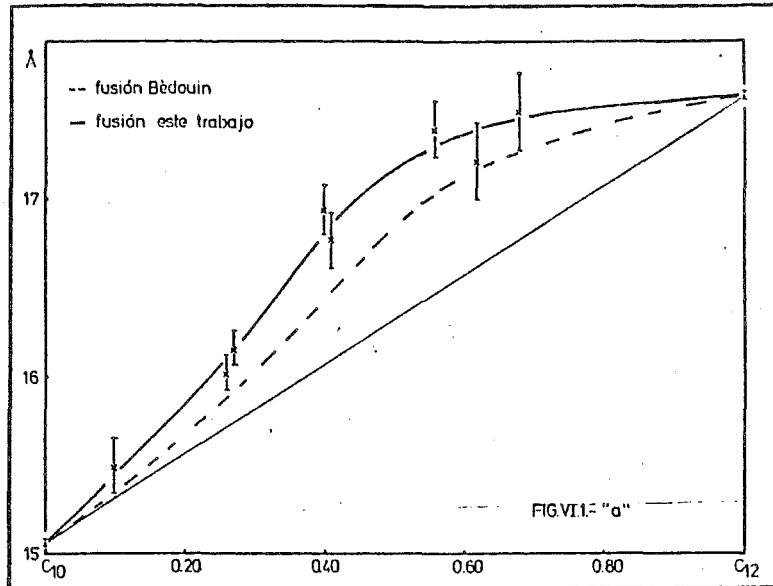
VI.2.- Soluciones sólidas obtenidas por "fusión-templado".

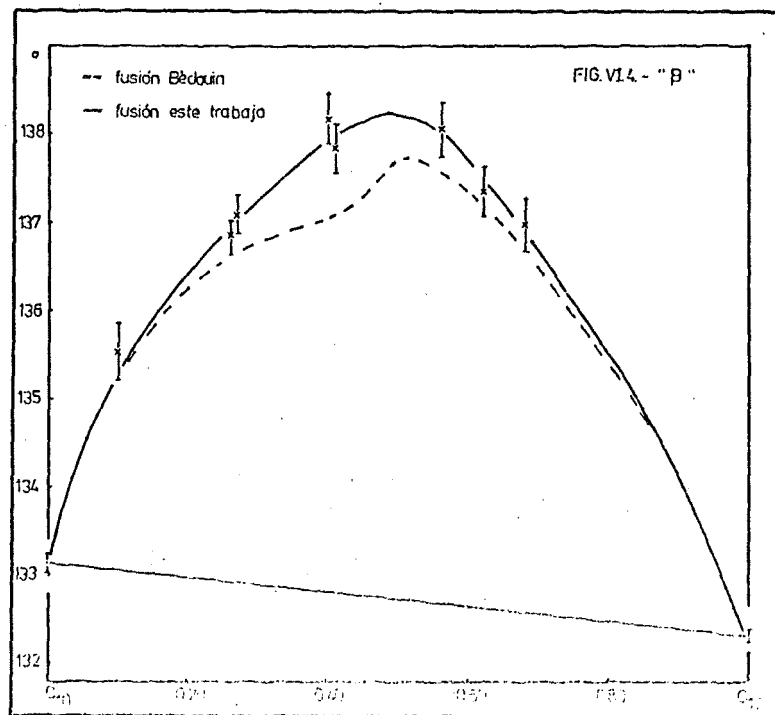
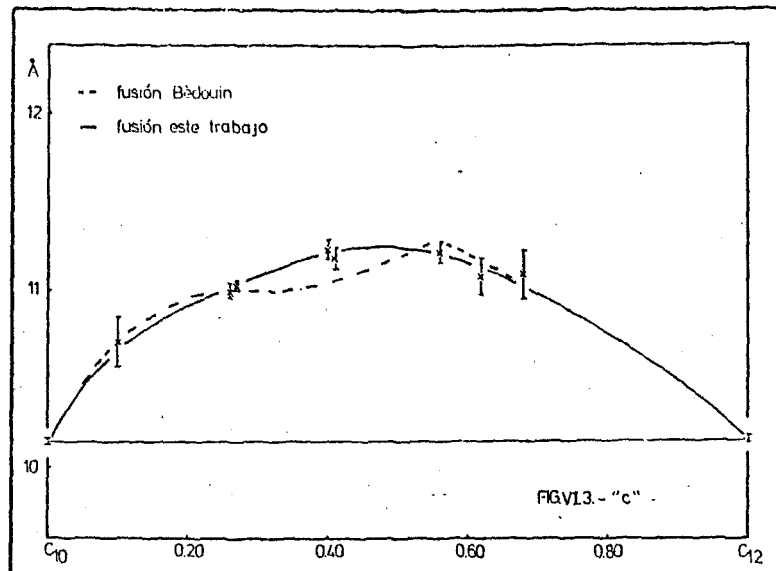
Se ha trabajado con ocho soluciones sólidas fabricadas mediante el método de "fusión-templado" abarcando desde el 10% hasta el 70% en C_{12} . Concretamente hemos fabricado soluciones sólidas en proporciones similares a las obtenidas por el método de sublimación (y que en este caso son de 0.10, 0.26, 0.27, 0.40, 0.41, 0.56, 0.62 y 0.68) todo ello en proporción molar de C_{12} .

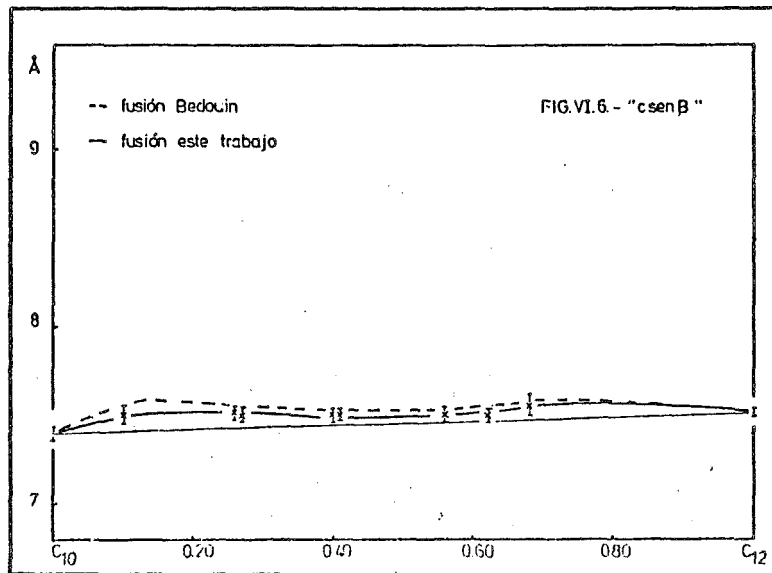
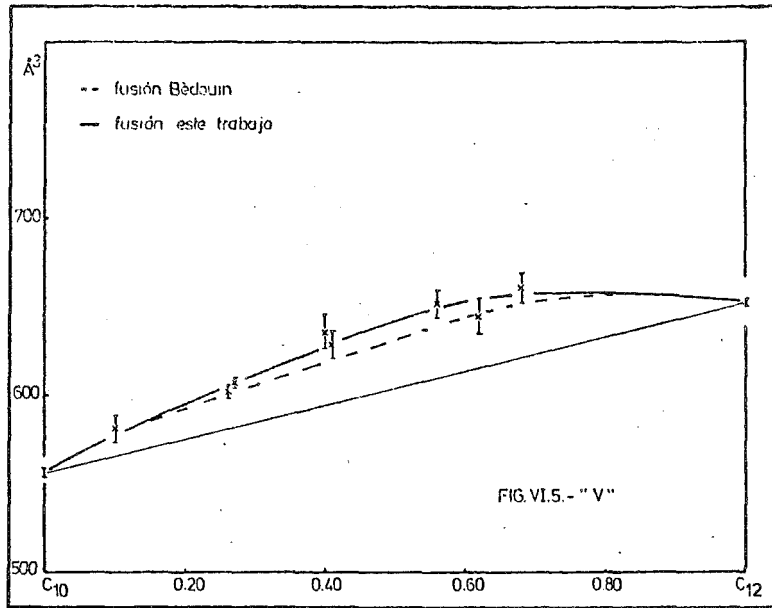
Los difractogramas obtenidos por cada una de estas soluciones sólidas pueden verse al final del capítulo.

De todas las soluciones sólidas se han calculado los parámetros de malla (Tabla VI.1) y construido las curvas de variación de cada uno de los parámetros con la composición de la solución sólida. Sobre estas figuras se han llevado también los resultados de Bédouin a título de comparación (figuras VI.1 hasta VI.7)

De la comparación de estas figuras podemos constatar que nuestros resultados y los obtenidos por Bédouin son generalmente muy próximos, incluso algunas veces pueden confundirse. La diferencia más importante la encontramos sobre el parámetro "a". Aunque ya hemos hablado de diferencias de pureza, sobre todo pensamos que esta diferencia no tiene una significación real y que en realidad son debidas a la metodología de cálculo que no estaba tan perfeccionado como ahora. A partir de ahora retendremos como valores significativos de las soluciones sólidas de fusión nuestros valores experimentales puesto que tienen un coeficiente de confianza superior.







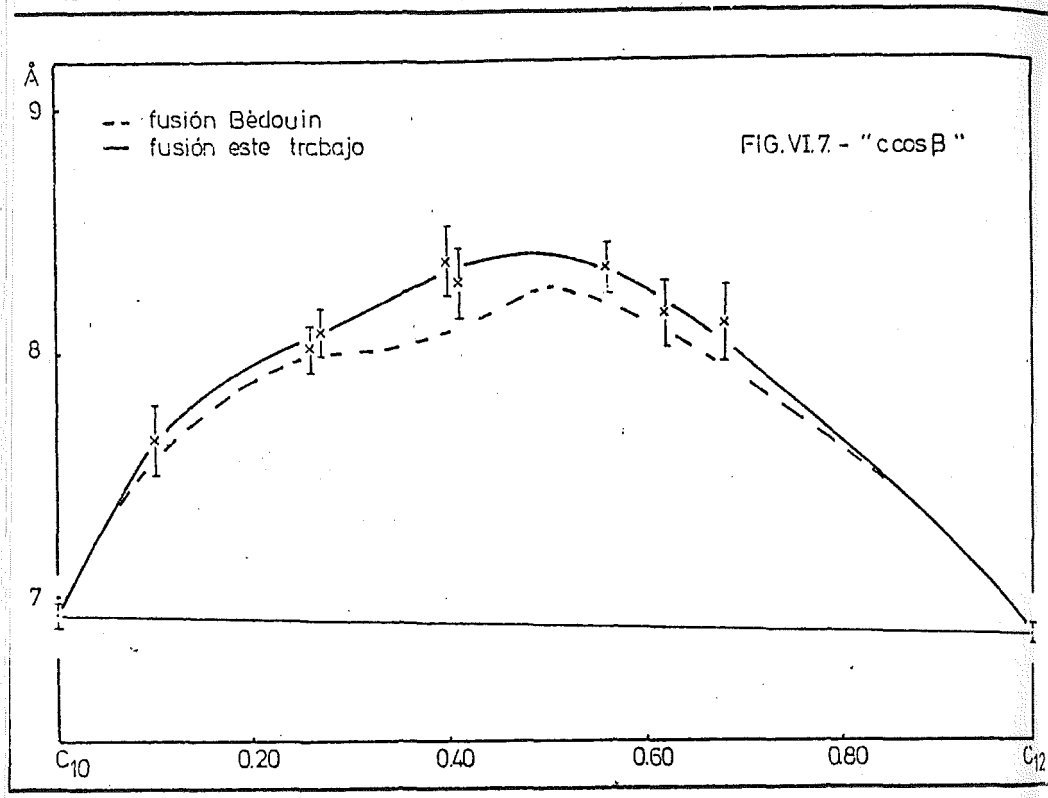


TABLA VI.1.

<u>x</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>β</u>	<u>V</u>	<u>c senβ</u>	<u>c cosβ</u>
C ₁₀	15.064	4.987	10.142	133.14	556	7.40	6.93
0.10	15.49	5.00	10.72	135.52	581	7.51	7.65
0.26	16.02	5.00	11.00	136.86	602	7.52	8.02
0.27	16.16	5.00	11.04	137.11	607	7.51	8.09
0.40	16.94	5.00	11.25	138.18	636	7.50	8.38
0.41	16.77	5.00	11.19	137.84	629	7.51	8.29
0.56	17.40	4.99	11.23	138.06	652	7.51	8.35
0.62	17.22	4.99	11.09	137.35	645	7.51	8.16
0.68	17.51	4.98	11.10	136.98	661	7.57	8.12
C ₁₂	17.594	4.933	10.174	132.35	653	7.52	6.85

Todos los parámetros representados muestran una desviación positiva a la ley de Vegard.

Esta desviación puede ser muy débil como en el caso de "b" (Figura VI.2), puede ser muy fuerte como en los casos de "c" y " β ", "c cos β " (figuras VI.3, VI.4, VI.7) mientras que los valores característicos para los cuerpos puros son muy próximos. En lo concerniente al parámetro "a" (figura VI.1) su variación refleja la diferencia muy marcada entre los cuerpos puros en la dirección de las cadenas.

Si nos centramos en la variación de "c" y " β " podemos remarcar que nuestros valores no permiten poner en evidencia el punto de inflexión que Bédouin señala a concentraciones cercanas al 40% en C₁₂. Hay que tener en cuenta, además, que esta inflexión ha sido propuesta por Bédouin introducida sobre todo por continuidad a partir del estudio

de otros sistemas.

La variación del volumen de malla es perfectamente lógica con las variaciones que muestran los parámetros descritos hasta aquí.

Si tenemos en cuenta la estructura de estos compuestos, para una buena comprensión de las variaciones de los parámetros de las soluciones sólidas respecto a los cuerpos puros, hay que tener en cuenta las distancias " $c \sin \beta$ " y " $c \cos \beta$ " que representan respectivamente la separación lateral entre láminas de moléculas idénticas y la separación que existe entre los encadenamientos consecutivos para moléculas idénticas según la dirección "a". Mientras la primera de estas distancias muestra una analogía completa de nuestros resultados y los de Bédouin. Para " $c \cos \beta$ " volvemos a encontrar la diferencia existente respecto a la inflexión señalada por Bédouin.

Las diferencias máximas respecto a la ley de Vegard aparecen siempre en la zona situada entre el 40 y 50% en C_{12} .

VI. 3. Soluciones sólidas obtenidas por "sublimación"

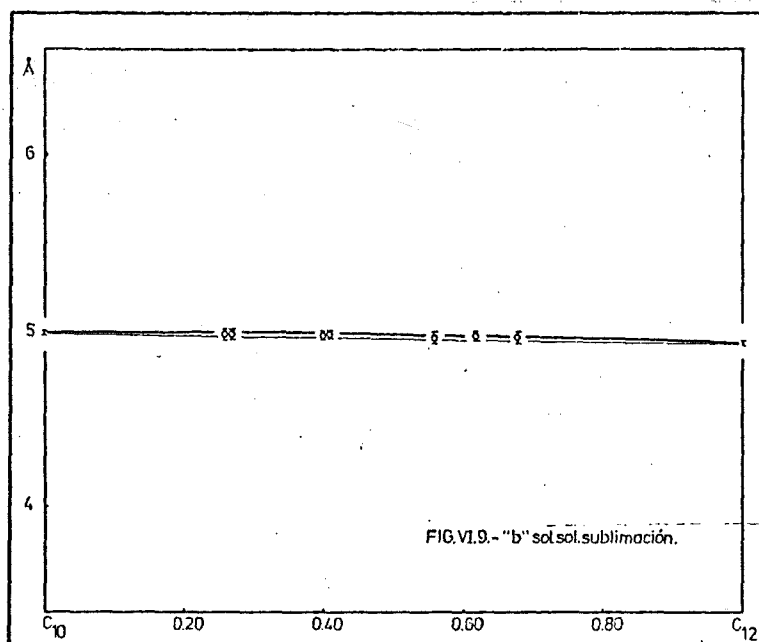
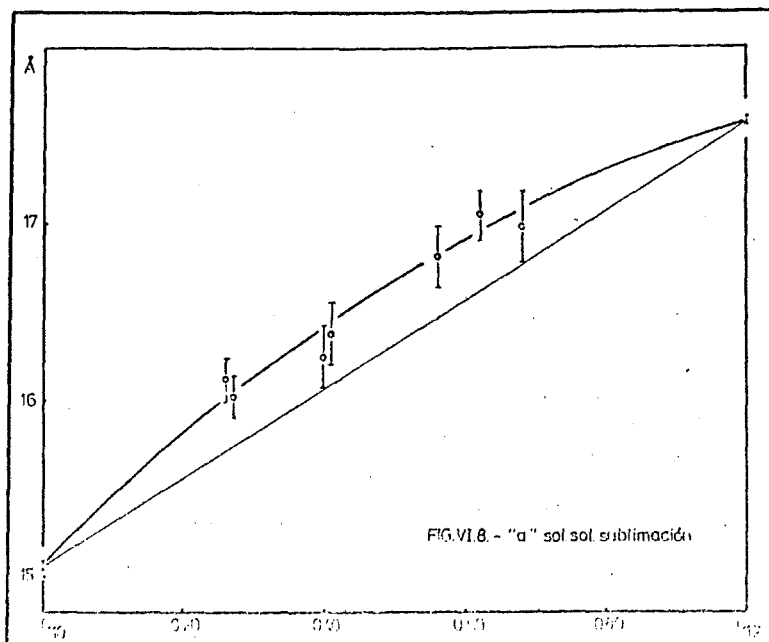
Se han obtenido soluciones sólidas a partir de la fase vapor mediante el método que denominamos de "sublimación" abarcando un rango de concentraciones que va desde el 20% hasta el 70% en C_{12} . Las concentraciones de estas soluciones sólidas se sitúan a 0.26, 0.27, 0.40, 0.41, 0.56, 0.62 y 0.68 en proporción molar de C_{12} .

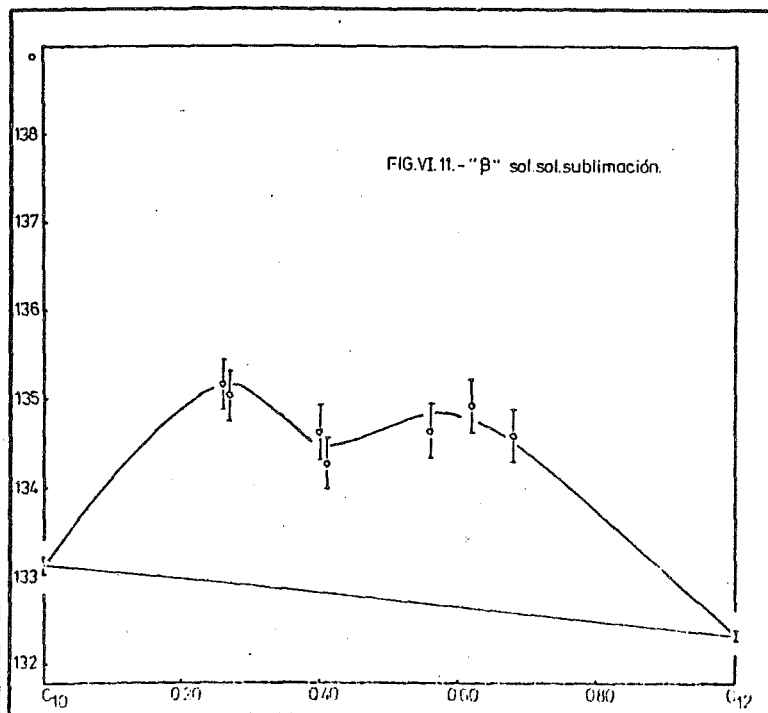
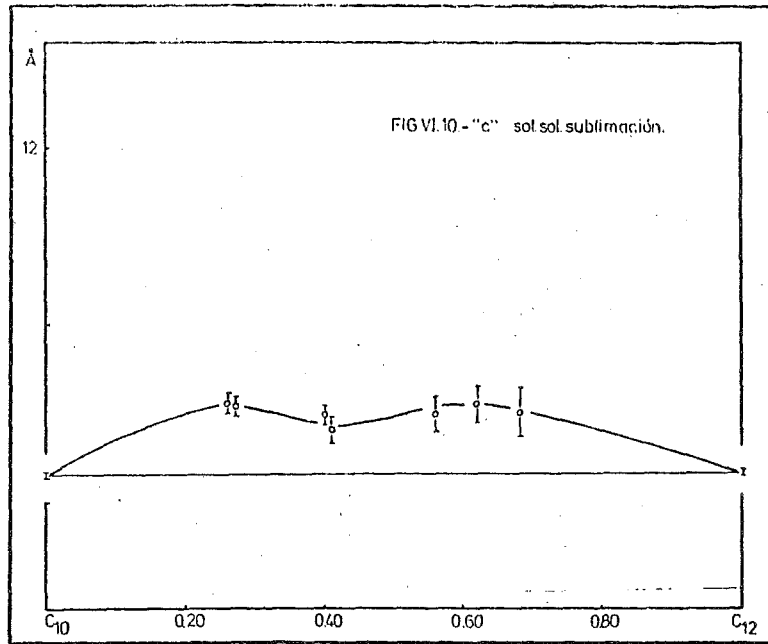
A partir de los difractogramas, que se muestran al final de capítulo, de cada una de estas soluciones sólidas, hemos calculado su malla cristalina y estudiado la variación de cada uno de los parámetros con la composición de la solución sólida (figuras VI.8 hasta VI.14).

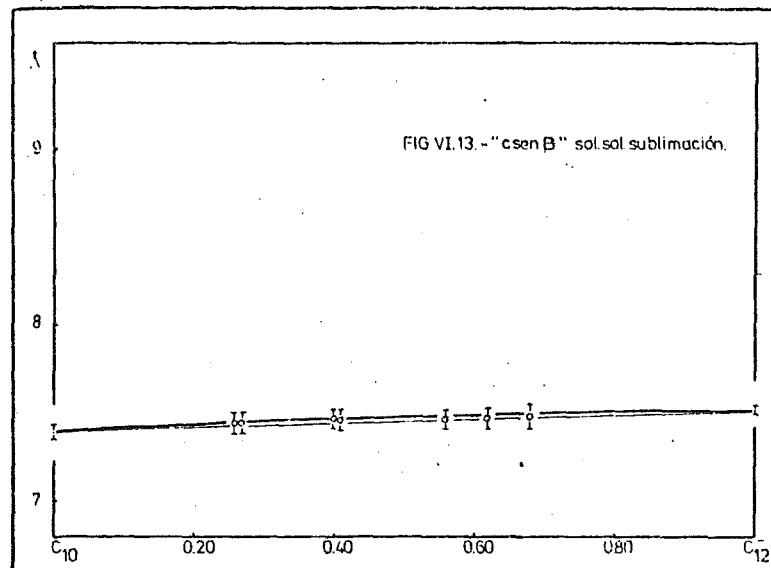
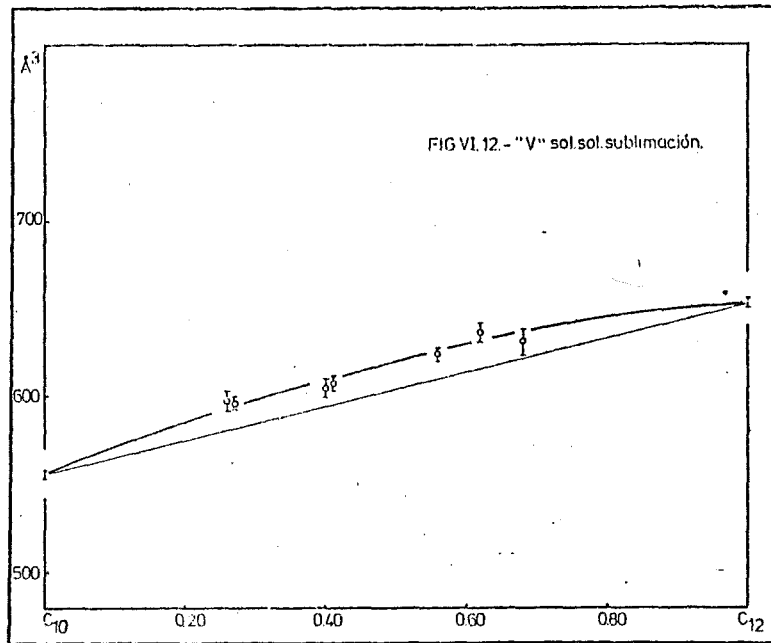
Como síntesis de los datos calculados a partir de los difractogramas realizados, en la tabla siguiente (tabla VI.2) podemos ver los valores obtenidos para cada composición de las soluciones sólidas.

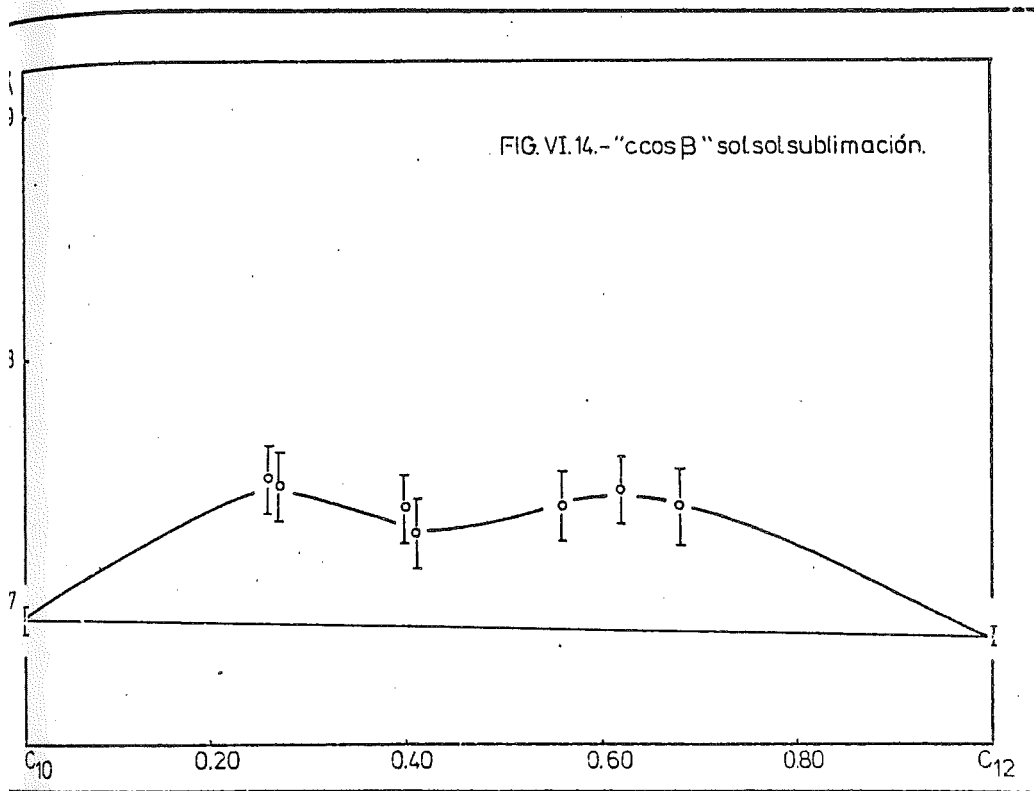
TABLA VI.2.

<u>x</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>β</u>	<u>V</u>	<u>c sen β</u>	<u>c cos β</u>
C_{10}	15.064	4.987	10.142	133.14	556	7.40	6.93
0.26	16.12	4.98	10.56	135.16	598	7.45	7.49
0.27	16.02	4.99	10.54	135.04	596.	7.45	7.46
0.40	16.25	4.98	10.50	134.62	605	7.47	7.37
0.41	16.38	4.98	10.41	134.25	608	7.46	7.27
0.56	16.82	4.96	10.50	134.64	624	7.47	7.38
0.62	17.07	4.98	10.56	134.91	636	7.48	7.45
0.68	16.99	4.96	10.51	134.58	631	7.49	7.38
C_{12}	17.594	4.933	10.174	132.35	653	7.52	6.85









La observación de la variación de los parámetros cristalinicos para estas soluciones sólidas nos muestra algunas cosas interesantes. En primer lugar como cuestión común a todo ello podemos decir que todos presentan una desviación positiva a la ley de Vegard. Esta desviación es más o menos grande según los casos, para "b" (figura VI.9) y " $c \sin \beta$ " (figura VI.13) es mínima, sin embargo para "c" (figura VI.10), " β " (figura VI.11) y " $c \cos \beta$ " (figura VI.14) esta desviación es más acusada. A lo largo de la dirección de las cadenas (figura VI.8) se pone en evidencia la diferencia que existe entre los diácidos puros pero sin que esto represente un alejamiento extraordinario de la ley de Vegard.

En realidad las variaciones más significativas son las que se observan para los parámetros "c" y " β " y para la distancia " $c \cos \beta$ ". Todos ellos representan desviaciones positivas a la ley de Vegard pero además presentan un mínimo significativo y claramente diferenciado que se sitúa a concentraciones entre el 40 y el 50% en C₁₂. Este acercamiento a la ley de Vegard nos hace pensar en una zona de mejor miscibilidad para estas concentraciones.

La comparación y discusión entre estas soluciones sólidas y las obtenidas por fusión se realizará en el capítulo VIII.

(C₁₀) 0.90 (C₁₂) 0.10

sólución sòlida fusión

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	4.079	4.070	0.009	10.840	10.852	0.012
110	9.749	9.770	-0.021	4.552	4.539	0.013
011	10.689	10.669	0.020	4.155	4.160	0.005
002	11.829	11.838	-0.009	3.760	3.755	0.005
$\bar{1}12$	12.934	12.934	0.000	3.445	3.441	0.004
012	14.872	14.868	0.004	3.004	3.002	0.002

a = 15.49	σ 0.08	V = 581	σ 4
b = 5.00	0.02	c sen β = 7.51	0.03
c = 10.72	0.07	c cos β = 7.65	0.08
β = 135.52	0.16		



$(C_{10}) 0.74 (C_{12}) 0.26$

sólución sólida fusión

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	4.032	4.031	0.001	10.970	10.956	0.014
110	9.747	9.748	-0.001	4.552	4.549	0.003
011	10.659	10.660	-0.001	4.167	4.164	0.003
002	11.819	11.822	-0.003	3.763	3.760	0.003
$\bar{1}12$	12.871	12.871	0.000	3.461	3.458	0.003
012	14.855	14.851	0.004	3.007	3.005	0.002

	σ		σ
$a = 16.02$	0.05	$V = 602$	2
$b = 5.00$	0.01	$c \text{ sen } \beta = 7.52$	0.02
$c = 11.00$	0.02	$c \text{ cos } \beta = 8.02$	0.05
$\beta = 136.86$	0.09		

sólución sólida sublimación

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.887	3.886	0.001	11.380	11.367	0.013
110	9.709	9.712	-0.003	4.570	4.566	0.004
011	10.714	10.715	-0.001	4.146	4.143	0.003
002	11.934	11.939	-0.005	3.727	3.723	0.004
$\bar{1}12$	13.101	13.101	0.000	3.402	3.398	0.004
012	14.970	14.963	0.007	2.984	2.983	0.001

	σ		σ
$a = 16.12$	0.06	$V = 598$	3
$b = 4.98$	0.02	$c \text{ sen } \beta = 7.45$	0.03
$c = 10.56$	0.03	$c \text{ cos } \beta = 7.49$	0.07
$\beta = 135.16$	0.14		

$$(C_{10}) 0.73 (C_{12}) 0.27$$

solución sólida fusión

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	4.017	4.017	0.000	11.010	10.996	0.014
110	9.737	9.738	-0.001	4.560	4.554	0.006
011	10.659	10.660	-0.001	4.168	4.164	0.004
002	11.834	11.836	-0.002	3.759	3.755	0.004
$\bar{1}12$	12.871	12.871	0.000	3.461	3.458	0.003
012	14.862	14.860	0.002	3.006	3.003	0.003
			σ			σ
	a = 16.16		0.05	V = 607		1
	b = 5.00		0.01	c sen β = 7.51		0.02
	c = 11.04		0.01	c cos β = 8.09		0.05
	β = 137.11		0.09			

solución sólida sublimación

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.902	3.901	0.001	11.330	11.321	0.009
110	9.709	9.711	-0.002	4.570	4.566	0.004
011	10.704	10.706	-0.002	4.150	4.146	0.004
002	11.929	11.934	-0.005	3.729	3.725	0.004
$\bar{1}12$	13.091	13.091	0.000	3.405	3.401	0.004
012	14.960	14.953	0.007	2.986	2.985	0.001
			σ			σ
	a = 16.02		0.06	V = 596		2
	b = 4.99		0.02	c sen β = 7.45		0.03
	c = 10.54		0.03	c cos β = 7.46		0.07
	β = 135.04		0.14			

(C_{10}) 0.60 (C_{12}) 0.40

solución sólida fusión

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.909	3.909	0.000	11.320	11.299	0.021
110	9.699	9.699	0.000	4.576	4.572	0.004
011	10.669	10.669	0.000	4.152	4.160	0.008
002	11.849	11.849	0.000	3.754	3.751	0.003
$\bar{1}12$	12.879	12.879	0.000	3.459	3.456	0.003
012	14.875	14.875	0.000	3.003	3.000	0.003
	$a = 16.94$	$\frac{\sigma}{0.07}$		$V = 636$	$\frac{\sigma}{5}$	
	$b = 5.00$	0.01		$c \text{ sen } \beta = 7.50$	0.02	
	$c = 11.25$	0.03		$c \text{ cos } \beta = 8.38$	0.07	
	$\beta = 138.18$	0.14				

solución sólida sublimación

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.819	3.819	0.000	11.570	11.564	0.006
110	9.687	9.687	0.000	4.582	4.578	0.004
011	10.704	10.705	-0.001	4.151	4.147	0.004
002	11.899	11.899	0.000	3.739	3.736	0.003
$\bar{1}12$	13.121	13.121	0.000	3.396	3.393	0.003
012	14.932	14.931	0.001	2.992	2.989	0.003
	$a = 16.25$	$\frac{\sigma}{0.09}$		$V = 605$	$\frac{\sigma}{3}$	
	$b = 4.98$	0.01		$c \text{ sen } \beta = 7.47$	0.03	
	$c = 10.50$	0.03		$c \text{ cos } \beta = 7.37$	0.07	
	$\beta = 134.62$	0.14				

(C_{10}) 0.59 (C_{12}) 0.41

solución sólida fusión

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.924	3.924	0.000	11.260	11.255	0.005
110	9.709	9.709	0.000	4.572	4.567	0.005
011	10.669	10.670	-0.001	4.162	4.160	0.002
002	11.839	11.839	0.000	3.755	3.754	0.001
$\bar{1}12$	12.884	12.884	0.000	3.458	3.454	0.004
012	14.870	14.869	0.001	3.004	3.002	0.002
	$a = 16.77$	$\frac{\sigma}{0.08}$	$V = 629$	$\frac{\sigma}{4}$		
	$b = 5.00$	0.01	$c \sin\beta = 7.51$	0.02		
	$c = 11.19$	0.03	$c \cos\beta = 8.29$	0.07		
	$\beta = 137.84$	0.14				

Solución sólida sublimación

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.762	3.764	-0.002	11.750	11.733	0.017
110	9.677	9.672	0.005	4.586	4.585	0.001
011	10.709	10.717	-0.008	4.148	4.142	0.006
002	11.919	11.919	0.000	3.732	3.729	0.003
$\bar{1}12$	13.176	13.176	0.000	3.383	3.379	0.004
012	14.955	14.952	0.003	2.988	2.985	0.003
	$a = 16.38$	$\frac{\sigma}{0.09}$	$V = 608$	$\frac{\sigma}{2}$		
	$b = 4.98$	0.02	$c \sin\beta = 7.46$	0.03		
	$c = 10.41$	0.04	$c \cos\beta = 7.27$	0.07		
	$\beta = 134.25$	0.14				

$$(C_{10}) 0.44 (C_{12}) 0.56$$

solución sólida fusión

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.797	3.798	-0.001	11.640	11.629	0.011
110	9.664	9.662	0.002	4.592	4.589	0.003
011	10.674	10.674	0.000	4.161	4.158	0.003
002	11.844	11.842	0.002	3.755	3.753	0.002
$\bar{1}12$	12.929	12.929	0.000	3.445	3.443	0.002
012	14.872	14.874	-0.002	3.004	3.001	0.003
	$a = 17.40$	$\frac{\sigma}{4}$	0.08	$V = 652$	$\frac{\sigma}{4}$	
	$b = 4.99$		0.01	$c \text{ sen } \beta = 7.51$		0.02
	$c = 11.23$		0.03	$c \text{ cos } \beta = 8.35$		0.05
	$\beta = 138.06$		0.15			

solución sólida sublimación

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.687	3.690	-0.003	11.990	11.969	0.021
110	9.677	9.670	0.007	4.588	4.585	0.003
011	10.724	10.735	-0.011	4.142	4.135	0.007
002	11.894	11.895	-0.001	3.740	3.737	0.003
$\bar{1}12$	13.189	13.189	0.000	3.379	3.376	0.003
012	14.955	14.950	0.005	2.989	2.986	0.003
	$a = 16.82$	$\frac{\sigma}{2}$	0.09	$V = 624$	$\frac{\sigma}{2}$	
	$b = 4.96$		0.02	$c \text{ sen } \beta = 7.47$		0.03
	$c = 10.50$		0.05	$c \text{ cos } \beta = 7.38$		0.07
	$\beta = 134.64$		0.15			

(C_{10}) 0.38 (C_{12}) 0.62

solución sólida fusión

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.787	3.785	0.002	11.670	11.667	0.003
110	9.664	9.668	-0.004	4.592	4.586	0.006
011	10.679	10.681	-0.002	4.160	4.156	0.004
002	11.824	11.831	-0.007	3.762	3.757	0.005
$\bar{1}12$	12.964	12.964	0.000	3.436	3.433	0.003
012	14.882	14.873	0.009	3.002	3.001	0.001

$$a = 17.22 \quad \frac{\sigma}{0.11}$$

$$b = 4.99 \quad 0.02$$

$$c = 11.09 \quad 0.05$$

$$\beta = 137.35 \quad 0.15$$

$$V = 645 \quad \frac{\sigma}{5}$$

$$c \sin\beta = 7.51 \quad 0.02$$

$$c \cos\beta = 8.16 \quad 0.07$$

solución sólida sublimación

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.652	3.652	0.000	12.100	12.092	0.008
110	9.622	9.622	0.000	4.612	4.608	0.004
011	10.704	10.702	0.002	4.150	4.148	0.002
002	11.889	11.887	0.002	3.740	3.739	0.001
$\bar{1}12$	13.161	13.161	0.000	3.386	3.383	0.003
012	14.920	14.922	-0.002	2.994	2.991	0.003

$$a = 17.07 \quad \frac{\sigma}{0.07}$$

$$b = 4.98 \quad 0.01$$

$$c = 10.56 \quad 0.05$$

$$\beta = 134.91 \quad 0.15$$

$$V = 636 \quad \frac{\sigma}{3}$$

$$c \sin\beta = 7.48 \quad 0.03$$

$$c \cos\beta = 7.45 \quad 0.07$$

$$(C_{10}) 0.32 \quad (C_{12}) 0.68$$

solución sólida fusión

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.704	3.696	0.008	11.930	11.950	0.020
110	9.624	9.645	-0.021	4.610	4.597	0.013
011	10.654	10.666	-0.012	4.169	4.161	0.008
002	11.699	11.735	-0.036	3.801	3.787	0.014
$\bar{1}12$	12.956	12.956	0.000	3.440	3.435	0.005
012	14.852	14.803	0.049	3.009	3.015	0.006
	$a = 17.51$		$\frac{\sigma}{4}$	$V = 661$		
	$b = 4.98$		0.11	$c \operatorname{sen}\beta = 7.57$		0.03
	$c = 11.10$		0.02	$c \operatorname{cos}\beta = 8.12$		0.08
	$\beta = 136.98$		0.07			
			0.16			

solución sólida sublimación

hkl	θ_{ex}	θ_{cal}	$\Delta\theta$	d_{ex}	d_{cal}	Δd
100	3.641	3.649	-0.008	12.130	12.103	0.027
110	9.677	9.657	0.020	4.588	4.592	0.004
011	10.714	10.732	-0.018	4.146	4.136	0.010
002	11.884	11.874	0.010	3.743	3.743	0.000
$\bar{1}12$	13.194	13.194	0.000	3.378	3.374	0.004
012	14.930	14.936	-0.006	2.992	2.988	0.004
	$a = 16.99$		$\frac{\sigma}{4}$	$V = 631$		
	$b = 4.96$		0.10	$c \operatorname{sen}\beta = 7.49$		0.04
	$c = 10.51$		0.02	$c \operatorname{cos}\beta = 7.38$		0.08
	$\beta = 134.58$		0.07			
			0.16			

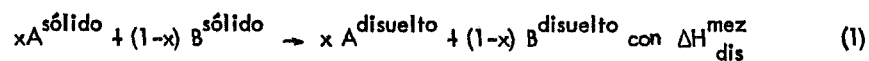
CAPITULO VII. CARACTERIZACION ENERGETICA DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS.

VII.1. Método utilizado

Del mismo modo que hemos hecho para la caracterización cristalógrafa, en este capítulo daremos los resultados para cada uno de los dos tipos de soluciones sólidas cuya comparación se hará en el capítulo siguiente. De todas formas, antes daremos la significación de estas medidas energéticas ya que la metodología empleada ya ha sido descrita en el capítulo III.

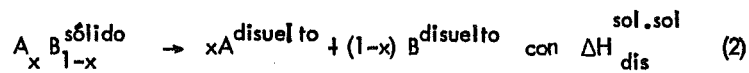
Para poder calcular la entalpía de sincristalización, esto es, la energía necesaria para formar una solución sólida a partir de una mezcla de sus componentes tomados en estado sólido, se ha seguido un método indirecto que consiste en obtener experimentalmente las entalpías de disolución de la solución sólida y de la mezcla.

La hipótesis es la siguiente. Cuando disolvemos una mezcla de $xA + (1-x)B$ en un disolvente podemos escribir:



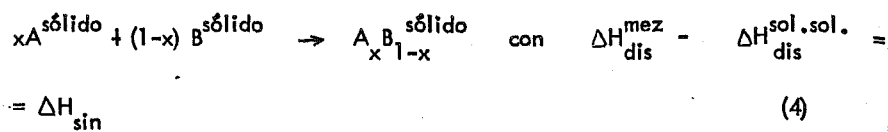
siendo $\Delta H_{\text{dis}}^{\text{mez}}$ el calor de disolución de la mezcla y que más tarde hablaremos de su significado.

Cuando disolvemos una solución sólida $A_x B_{1-x}$ en el mismo disolvente, podemos escribir:



siendo $\Delta H_{\text{dis}}^{\text{sol.sol}}$ el calor de disolución de la solución sólida y que explicaremos más tarde.

Por medio de una hipótesis que concierne al estado final en los casos (1) y (2), hipótesis sobre la que volveremos a hablar después, podemos escribir por sustracción:



Esta ecuación no representa más que la formación de la solución sólida a partir de sus componentes en estado sólido. Por lo tanto, la energía necesaria para que se produzca será lo que hemos definido como entalpía de sincristalización y puede obtenerse por diferencia entre el calor de disolución de la mezcla y el calor de disolución de la solución sólida.

Veamos ahora que significación real tienen estas energías de disolución.

Cuando disolvemos un sólido cristalino el fenómeno de la disolución pone en juego dos aspectos diferentes desde el punto de vista energético. En primer lugar es necesario destruir el edificio cristalino del sólido con el fin de aislar las moléculas. Esta etapa pone en juego una energía que denominamos de destrucción. Pero además, las moléculas de soluto interaccionan con las moléculas de disolvente añadiéndose otra cantidad determinada de energía que denominaremos de interacción disolvente-soluto y que prácticamente es lo que se conoce como energía de solvatación. El conjunto de estas dos energías es el calor de disolución.

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \Delta H_{\text{destrucción}} + \Delta H_{\text{interacción disolvente - soluto}} \quad (5)$$

Si ahora pasamos a tener en cuenta el caso de las mezclas de dos componentes $x A + (1-x) B$, la energía de disolución será:

$$\Delta H_{\text{dis}}^{\text{mez}} = \Delta H_{\text{dest}}^{\text{mez}} + \Delta H_{\text{int-solv}}^{\text{mez}} = x \Delta H_{\text{dest}}^{\text{A}} + (1-x) \Delta H_{\text{dest}}^{\text{B}} + x \Delta H_{\text{int.solv}}^{\text{A}} + (1-x) \Delta H_{\text{int.solv}}^{\text{B}} \quad (6)$$

En cambio, si en lugar de una mezcla se trata de una solución sólida (A_x B_(1-x)) binaria tendremos:

$$\Delta H_{\text{dis}}^{\text{sol.sol.}} = \Delta H_{\text{dest}}^{\text{sol.sol.}} + x \Delta H_{\text{int.solv.}}^{\text{A}} + (1-x) \Delta H_{\text{int.solv.}}^{\text{B}} \quad (7)$$

Aquí interviene la hipótesis sobre la que reposa el razonamiento: admitimos que los estados finales en el disolvente son los mismos tanto para la mezcla como para la solución sólida. Esta hipótesis es completamente válida, puesto que tanto si se trata de la mezcla como de la solución sólida, las concentraciones respectivas soluto-disolvente son siempre tales que podemos considerar por una parte que la disolución es total y por otra parte, que las interacciones A-B en el disolvente tienen una probabilidad casi nula de producirse; no quedan entonces en uno y otro caso más que asociaciones A-disolvente y B-disolvente, asociaciones que están lejos de ser despreciables dado que el único disolvente que hemos podido encontrar para los diácidos es él mismo un ácido de tal forma que las asociaciones soluto-disolvente son seguramente del tipo puente de hidrogeno.

Habiendo admitido la hipótesis de un mismo estado final, la comparación de (6) y (7) induce a:

$$\Delta H_{\text{dis}}^{\text{mez}} - \Delta H_{\text{dis}}^{\text{sol.sol.}} = \Delta H_{\text{dest}}^{\text{mez}} - \Delta H_{\text{dest}}^{\text{sol.sol.}} \quad (8)$$

y como en la ecuación (4) hemos visto por la simbología energética que la diferencia entre la energía de disolución de la mezcla y la energía de disolución de la solución sólida no es más que la energía de sincristalización podemos escribir:

$$\Delta H_{\text{sin}} = \Delta H_{\text{dis}}^{\text{mez}} - \Delta H_{\text{dis}}^{\text{sol. sol.}} = \Delta H_{\text{dest}}^{\text{mez}} - \Delta H_{\text{dest}}^{\text{sol. sol.}} \quad (9)$$

VII.2. Entalpía de sincristalización

VII.2.1. Soluciones sólidas obtenidas por "fusión-templado"

Se han medido experimentalmente los calores de disolución de las soluciones sólidas obtenidas por fusión para las concentraciones molares en C_{12} de 0.26, 0.40, 0.56 y 0.62. El resultado para cada una de estas concentraciones viene explicitado en las tablas siguientes (tablas VII.1 hasta VII.4)

TABLA VII.1

	m_s (g)	m_d (g)	x_s	ΔH (Kcal)	ΔH_{dis} (Kcal/mol)
1	0.0038	10.9956	$7.58 \cdot 10^{-5}$	0.21	11.41
2	0.0039	10.9965	$7.78 \cdot 10^{-5}$	0.15	7.97
3	0.0034	10.9925	$6.78 \cdot 10^{-5}$	0.16	9.92
4	0.0032	10.9961	$6.36 \cdot 10^{-5}$	0.17	11.55
5	0.0030	10.9953	$5.99 \cdot 10^{-5}$	0.14	9.69
6	0.0034	10.9939	$6.78 \cdot 10^{-5}$	0.13	8.13

TABLA VII.2.

	m_s (g)	m_d (g)	x_s	ΔH (Kcal)	ΔH_{dis} (Kcal/mol)
1	0.0035	10.9980	$6.86 \cdot 10^{-5}$	0.17	10.52
2	0.0030	10.9988	$5.86 \cdot 10^{-5}$	0.13	9.62
3	0.0036	10.9966	$7.07 \cdot 10^{-5}$	0.15	8.71
4	0.0034	10.9956	$6.66 \cdot 10^{-5}$	0.18	11.06
5	0.0034	10.9960	$6.65 \cdot 10^{-5}$	0.14	9.15
6	0.0038	10.9972	$7.45 \cdot 10^{-5}$	0.16	8.83
7	0.0034	10.9919	$6.66 \cdot 10^{-5}$	0.19	12.05

TABLA VII.3

	m_s (g)	m_d (g)	x_s	ΔH (Kcal)	ΔH_{dis} (Kcal/mol)
1	0.0036	10.9936	$6.91 \cdot 10^{-5}$	0.17	10.53
2	0.0036	10.9912	$6.91 \cdot 10^{-5}$	0.20	12.43
3	0.0036	10.9896	$6.91 \cdot 10^{-5}$	0.15	9.17

TABLA VII.4

	m_s (g)	m_d (g)	x_s	ΔH (Kcal)	ΔH_{dis} (Kcal/mol)
1	0.0031	10.9900	$5.90 \cdot 10^{-5}$	0.13	9.50
2	0.0037	10.9953	$7.03 \cdot 10^{-5}$	0.17	9.98

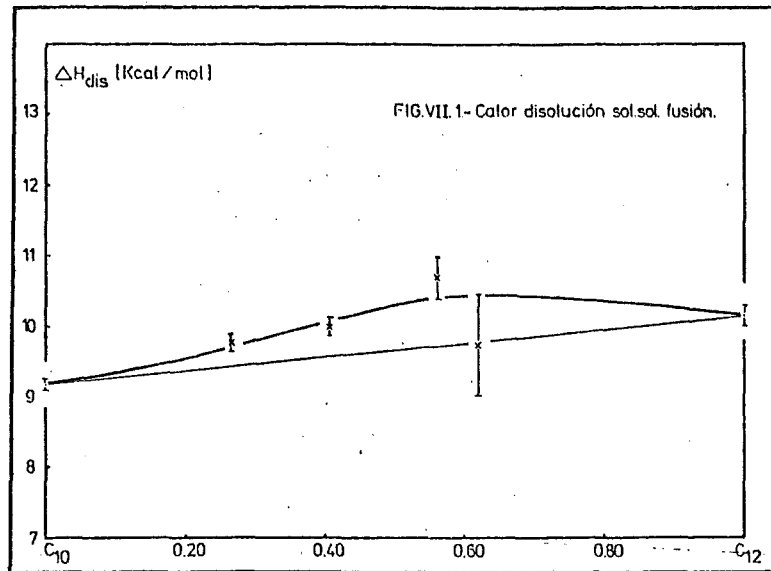
Todos estos resultados nos llevan a proponer los siguientes calores de disolución para estas soluciones sólidas.

TABLA VII.5

$x_{C_{12}}$	ΔH_{dis} (Kcal/mol)
0 (C_{10})	9.18 \pm 0.08
0.26	9.78 \pm 0.13
0.40	9.99 \pm 0.12
0.56	10.71 \pm 0.30
0.62	9.74 \pm 0.72
1 (C_{12})	10.15 \pm 0.14

Si representamos gráficamente (figura VII.1) estos valores, podemos apreciar que excepto en el caso de la solución sólida con un 62% en C_{12} , el resto presentan calores de disolución que son significativamente superiores a los de las correspondientes mezclas.

La variación de estos calores con la composición de las soluciones sólidas es bastante monótona, alcanzando su valor máximo aproximadamente a 60% en C_{12}

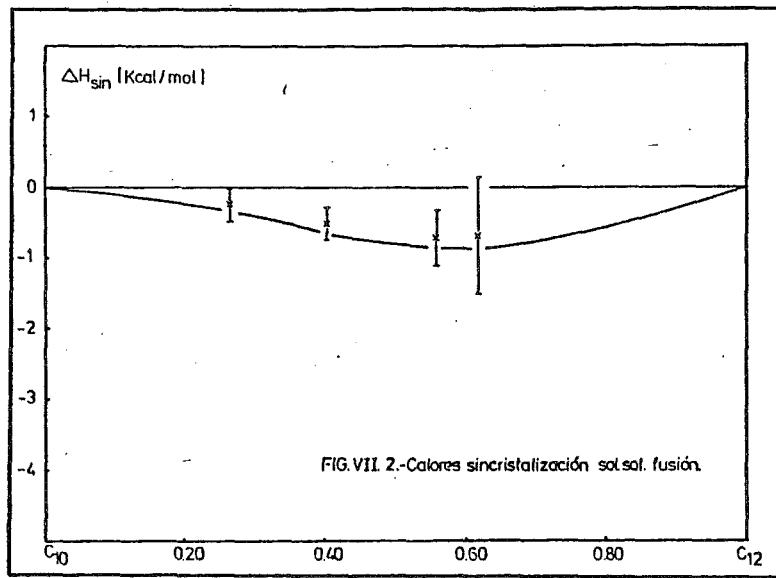


A partir de estos calores de disolución y por diferencia entre los de las mezclas y los de las soluciones sólidas en las mismas proporciones, podemos calcular los calores de síncristalización de las soluciones sólidas. Para este tipo de soluciones sólidas, el resultado es el siguiente.

TABLA VII.6

$x_{C_{12}}$	ΔH_{sin} (Kcal/mol)
0(C_{10})	---
0.26	-0.23 ± 0.24
0.40	-0.50 ± 0.23
0.56	-0.68 ± 0.41
0.62	-0.67 ± 0.83
1(C_{12})	---

En primer lugar hay que destacar que el grado de incertidumbre de estos valores es bastante grande, pero si los representamos gráficamente (Figura VII.2) podemos apreciar un neto aumento desde las soluciones sólidas ricas en C_{10} hacia las ricas en C_{12} , manteniendo su máximo valor para concentraciones que se sitúan alrededor del 60% en C_{12} .



VII.2.2. Soluciones sólidas obtenidas por "sublimación".

Al igual que en el caso anterior, se han medido los calores de disolución para este tipo de soluciones sólidas cuyas concentraciones molares son idénticas a las obtenidas por fusión. Los resultados para cada una de las series medidas quedan reflejadas en las tablas siguientes: (tablas VII.7 hasta VII.10).

TABLA VII. 7

	m_s (g)	m_d (g)	x_s	ΔH (Kcal)	ΔH_{dis} (Kcal/mol)
1	0.0033	10.9948	$6.57 \cdot 10^{-5}$	0.13	8.09
2	0.0030	10.9955	$5.99 \cdot 10^{-5}$	0.11	7.68
3	0.0032	10.9927	$6.41 \cdot 10^{-5}$	0.15	9.64
4	0.0039	10.9930	$7.79 \cdot 10^{-5}$	0.21	11.44
5	0.0031	10.9906	$6.20 \cdot 10^{-5}$	0.14	9.49
6	0.0032	10.9986	$6.36 \cdot 10^{-5}$	0.15	9.69
7	0.0031	10.9954	$6.19 \cdot 10^{-5}$	0.16	11.14

TABLA VII. 8

	m_s (g)	m_d (g)	x_s	ΔH (Kcal)	ΔH_{dis} (Kcal/mol)
1	0.0036	10.9990	$7.03 \cdot 10^{-5}$	0.19	11.22
2	0.0036	10.9900	$7.04 \cdot 10^{-5}$	0.20	11.72
3	0.0039	10.9903	$7.66 \cdot 10^{-5}$	0.19	10.44
4	0.0031	10.9895	$6.07 \cdot 10^{-5}$	0.17	11.85

TABLA VII.9

	m_s (g)	m_d (g)	x_s	ΔH (Kcal)	ΔH_{dis} (Kcal/mol)
1	0.0034	10.9972	$6.53 \cdot 10^{-5}$	0.20	12.95
2	0.0033	10.9987	$6.32 \cdot 10^{-5}$	0.15	10.15
3	0.0030	10.9982	$5.77 \cdot 10^{-5}$	0.18	12.97
4	0.0030	10.9921	$5.78 \cdot 10^{-5}$	0.12	8.95

TABLA VII.10

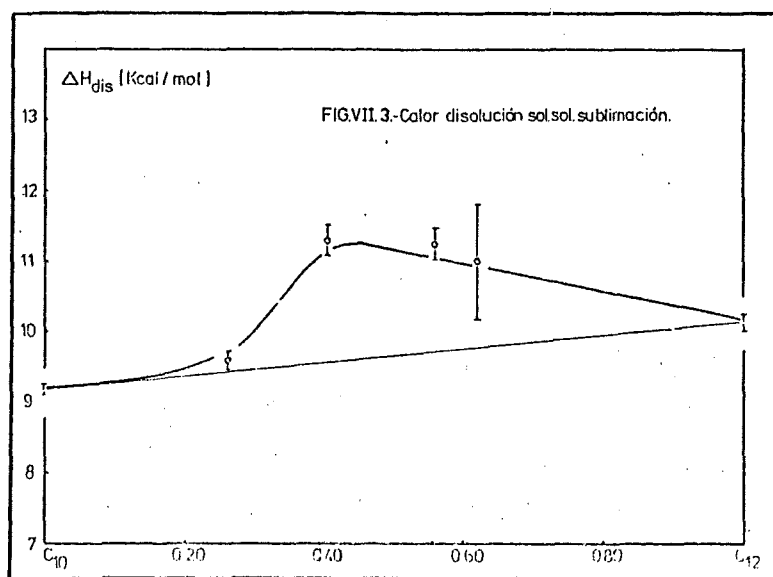
	m_s (g)	m_d (g)	x_s	ΔH (Kcal)	ΔH (Kcal/mol)
1	0.0029	10.9982	$5.52 \cdot 10^{-5}$	0.13	10.12
2	0.0035	10.9916	$6.66 \cdot 10^{-5}$	0.19	11.90

Por lo tanto, los calores de disolución para cada una de las concentraciones utilizadas serán las siguientes

TABLA VII.11

$x_{C_{12}}$	H_{dis} (Kcal/mol)
0(C_{10})	9.18 ± 0.08
0.26	9.60 ± 0.12
0.40	11.31 ± 0.21
0.56	11.25 ± 0.22
0.62	11.01 ± 0.82
1(C_{12})	10.15 ± 0.14

Si observamos la variación de estos valores con la concentración de las soluciones sólidas (figura VII.3), podemos apreciar que si bien para concentraciones ricas en C_{10} el calor de disolución adquiere valores muy cercanos a los de la mezcla, la energía necesaria para disolver la solución sólida aumenta después fuertemente adquiriendo su valor máximo a concentraciones entre 0.40 y 0.50 en C_{12} . A partir de aquí, el descenso es gradual hasta llegar al valor para el ácido dodecanodiónico puro.

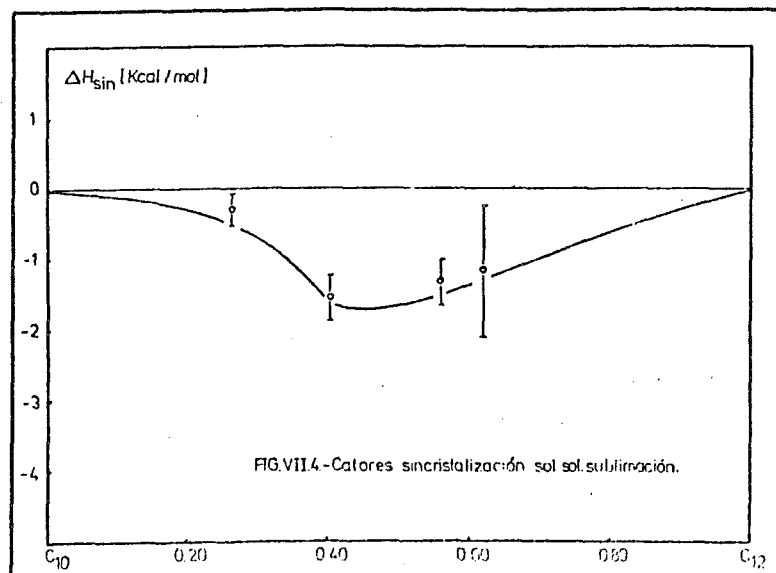


Como antes, a partir de estos valores podemos calcular los calores de sincristalización de estas soluciones sólidas. Obtenemos así:

TABLA VII.12

$x_{C_{12}}$	ΔH_{sin} (Kcal/mol)
0 (C ₁₀)	---
0.26	-0.28 ± 0.22
0.40	-1.55 ± 0.32
0.56	-1.33 ± 0.33
0.62	-1.17 ± 0.93
1 (C ₁₂)	---

El resultado nos pone de manifiesto una variación del calor de sincristalización similar al del calor de disolución pero de signo opuesto. Siguen manteniéndose los valores mínimos (en este caso) para las soluciones sólidas que se sitúan entre 0.40 y 0.50 en C_{12} (figura VII.4).



VII.2. Entalpías de fusión.

VII.2.1. Soluciones sólidas obtenidas por "fusión-templado".

Para este tipo de soluciones sólidas se han utilizado concentraciones de 0.26, 0.41 y 0.62 en C_{12} que permiten comprobar someramente la variación de los calores de fusión con la concentración de la solución sólida, además de la comparación entre los dos tipos de soluciones sólidas.

Los resultados obtenidos vienen sintetizados por la tabla siguiente:

$x_{C_{12}}$	ΔH_{fus} (cal/mol)
0.26	10308 \pm 412
0.41	10082 \pm 403
0.62	10342 \pm 414

Como puede verse, no existe una diferencia realmente significativa con la variación de la concentración.

VII.3.2. Soluciones sólidas obtenidas por "sublimación".

Las concentraciones utilizadas en este caso para la determinación de los calores de fusión coinciden exactamente con los del caso anterior.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

$x_{C_{12}}$	ΔH_{fus} (cal/mol)
0.26	9670 \pm 387
0.41	10135 \pm 405
0.62	10466 \pm 419

Como puede apreciarse, también en este caso los valores son muy próximos.

VII.4. Equilibrio sólido-líquido.

VII.4.1. Soluciones sólidas obtenidas por "fusión-templado".

Aquí, como a lo largo de toda la caracterización energética de las soluciones sólidas hemos trabajado en concentraciones de 0.26, 0.40, 0.56 y 0.62 en C_{12} . Los resultados obtenidos, es necesario decir, no representan más que un dato aproximado de equilibrio

entre el sólido y el líquido ya que somos conscientes de que para precisar estos valores deberíamos complementarlos con otros obtenidos a partir de otras técnicas experimentales utilizadas normalmente en la construcción de diagramas de equilibrio.

Para las soluciones sólidas obtenidas por fusión encontramos los valores siguientes:

$x_{C_{12}}$	$T_{\text{sólidos}}$	$T_{\text{líquidos}}$
0.26	115	119
0.40	113	114
0.56	113	113
0.62	115	116

Todos estos valores vienen dados en $^{\circ}\text{C}$ y concuerdan perfectamente con los obtenidos por Houston and Van Sandt (41) y posteriormente por Bédouin (3).

VII.4.2. Soluciones sólidas obtenidas por "sublimación".

Para este tipo de soluciones sólidas se ha trabajado con idénticas concentraciones como en el caso anterior.

Los valores obtenidos son los siguientes:

$x_{C_{12}}$	$T_{\text{sólidos}}$	$T_{\text{líquidos}}$
0.26	116	120
0.40	114	115
0.56	112	112
0.62	111	112

Al igual que en el caso anterior, estos valores vienen dados en $^{\circ}\text{C}$ y concuerdan con los valores dados por la bibliografía.

En los dos tipos de soluciones sólidas, observamos que para la concentración de 0.56 en C_{12} existe solo una temperatura de equilibrio. Esto podría querer decir que a esa concentración aproximadamente existe un punto azeotropeo.



CAPITULO VIII. DISCUSION

VIII.1. Introducción.

Hasta aquí hemos visto los resultados obtenidos desde el punto de vista cristalográfico y desde el punto de vista energético tanto para los productos de partida como para los dos tipos de soluciones sólidas con las que trabajamos.

A partir de ahora y en este apartado de la memoria intentamos interpretar todo el conjunto de datos obtenidos. Para ello, el camino que seguiremos será el de comparar los resultados de los dos tipos de soluciones sólidas.

Las diferencias existentes entre estos dos tipos de soluciones sólidas deberán permitirnos avanzar en la comprensión del mecanismo por el cual llegan a formarse estos compuestos.

Todas estas comparaciones las realizaremos, tal como hemos hecho hasta ahora en varias etapas. En primer lugar trataremos de interpretar los datos cristalográficos que deben permitir que comprendamos el edificio cristalino de cada tipo de soluciones sólidas. En segundo lugar, los datos energéticos (energías de sincristalización y energías de fusión) deben permitirnos el avanzar sobre la idea de la solidez de esos edificios cristalinos.

VIII.2. Comparación de las características cristalógraficas de las soluciones sólidas.

Veamos ahora, si desde el punto de vista cristalográfico existen diferencias fundamentales entre las soluciones sólidas que hemos fabricado a partir de la fusión de mezclas de ambos componentes y aquellos que se han obtenido a partir de la sublimación de dichas mezclas.

Los resultados globales de ambos tipos de soluciones sólidas en lo que se refiere a los parámetros cristalinos y distancias interesantes a tener en cuenta, vienen resumidos en la tabla VIII.1.

TABLA VIII.1.

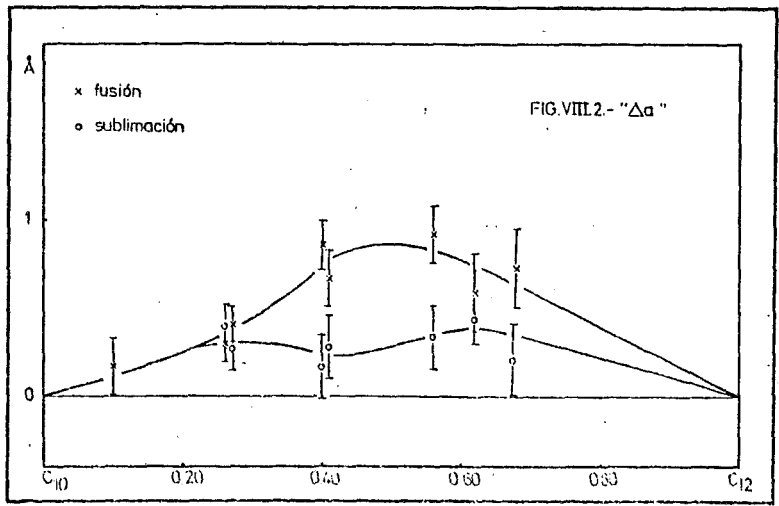
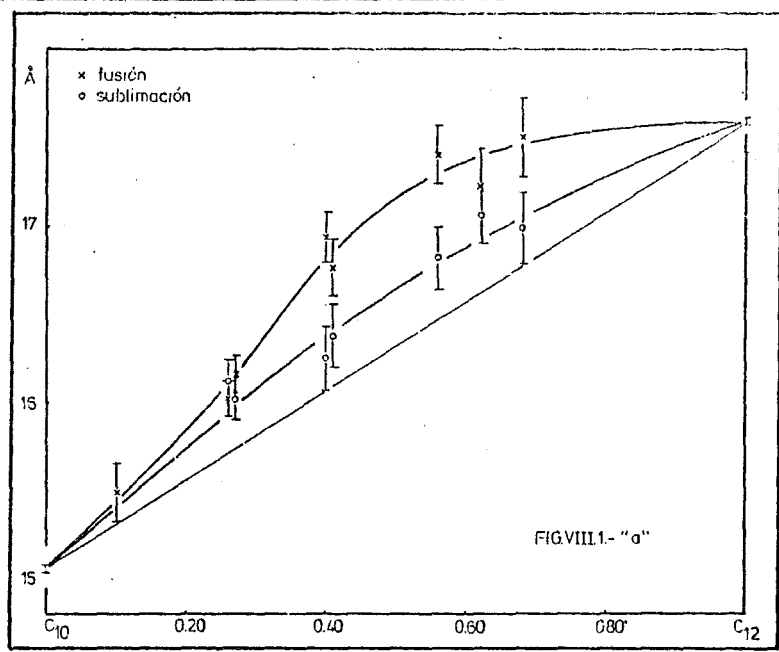
$x_{C_{12}}$		a	b	c	β	V	c sen β	c cos β
0.10	fusión	15.49	5.00	10.72	135.52	581	7.51	7.65
	sublimación	--	--	--	---	--	---	---
0.26	fusión	16.02	5.00	11.00	136.86	602	7.52	8.02
	sublimación	16.12	4.98	10.56	135.16	598	7.45	7.49
0.27	fusión	16.16	5.00	11.04	137.11	607	7.51	8.09
	sublimación	16.02	4.99	10.54	135.04	596	7.45	7.46
0.40	fusión	16.94	5.00	11.25	138.18	636	7.50	8.38
	sublimación	16.25	4.98	10.50	134.62	605	7.47	7.37
0.41	fusión	16.77	5.00	11.19	137.84	629	7.51	8.29
	sublimación	16.38	4.98	10.41	134.25	608	7.46	7.27
0.56	fusión	17.40	4.99	11.23	138.06	652	7.51	8.35
	sublimación	16.82	4.96	10.50	134.64	624	7.47	7.38
0.62	fusión	17.22	4.99	11.09	137.35	645	7.51	8.16
	sublimación	17.07	4.98	10.56	134.91	636	7.48	7.45
0.68	fusión	17.51	4.98	11.10	136.98	661	7.57	8.12
	sublimación	16.99	4.96	10.51	134.58	631	7.49	7.38

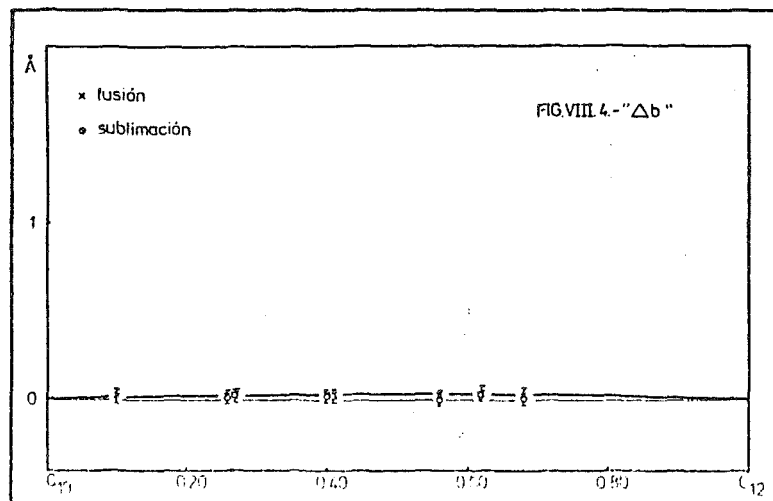
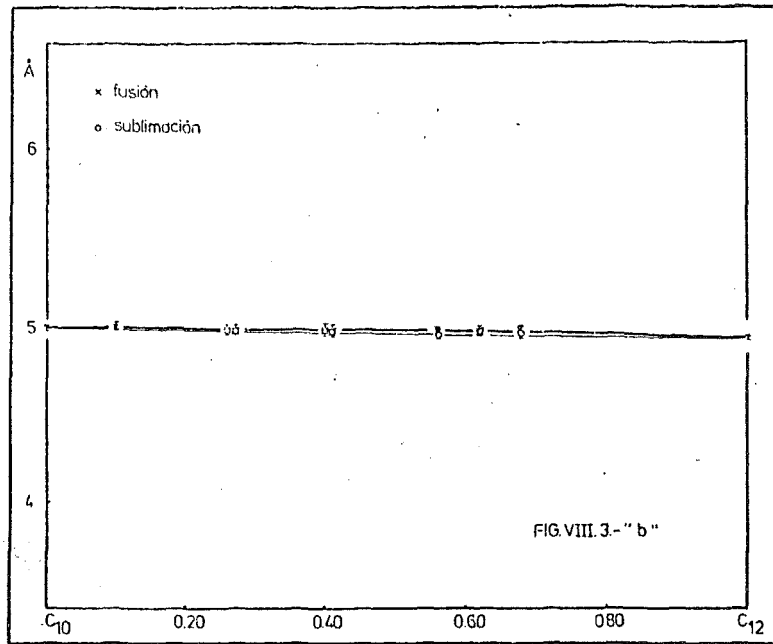
Pero veámoslo mejor en la representación gráfica de cada uno de los parámetros por separado, y su desviación a la ley de Vegard.

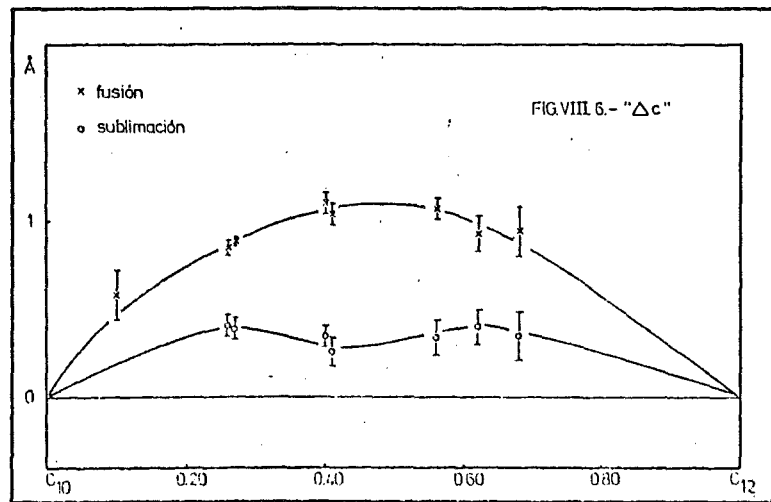
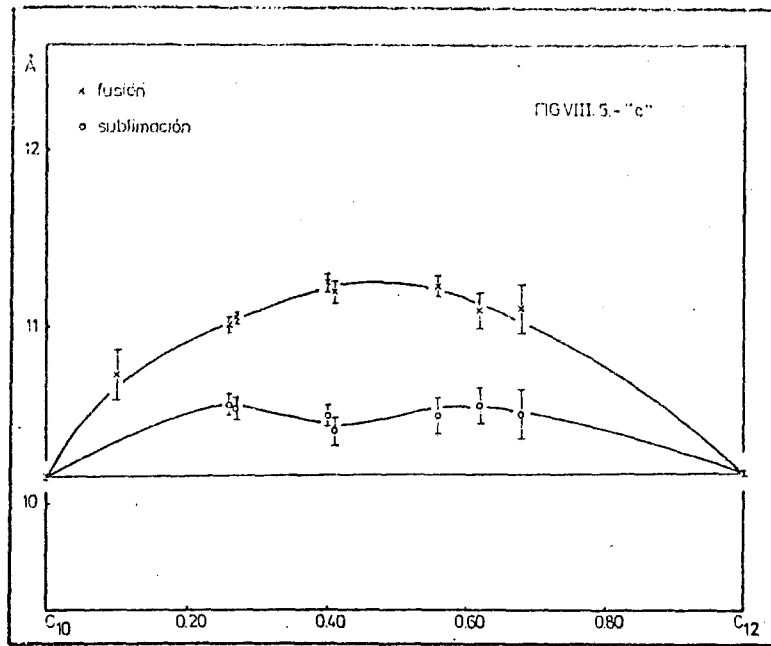
La figura VIII.1, muestra la variación del parámetro "a" para estos dos tipos de soluciones sólidas en todo el rango de concentraciones. A primera vista se puede apreciar que las soluciones sólidas de sublimación adoptan valores que siempre se encuentran más cerca de la ley de Vegard que las soluciones sólidas de fusión. De todas formas, en cuanto a los valores absolutos de este parámetro, la diferencia solo es significativa para concentraciones comprendidas entre el 0.40 y el 0.60 en C_{12} . Además la variación de este parámetro muestra una neta aproximación a la ley de Vegard para concentraciones cercanas al 0.40 en C_{12} en lo concerniente a las soluciones sólidas de sublimación (figura VIII.2).

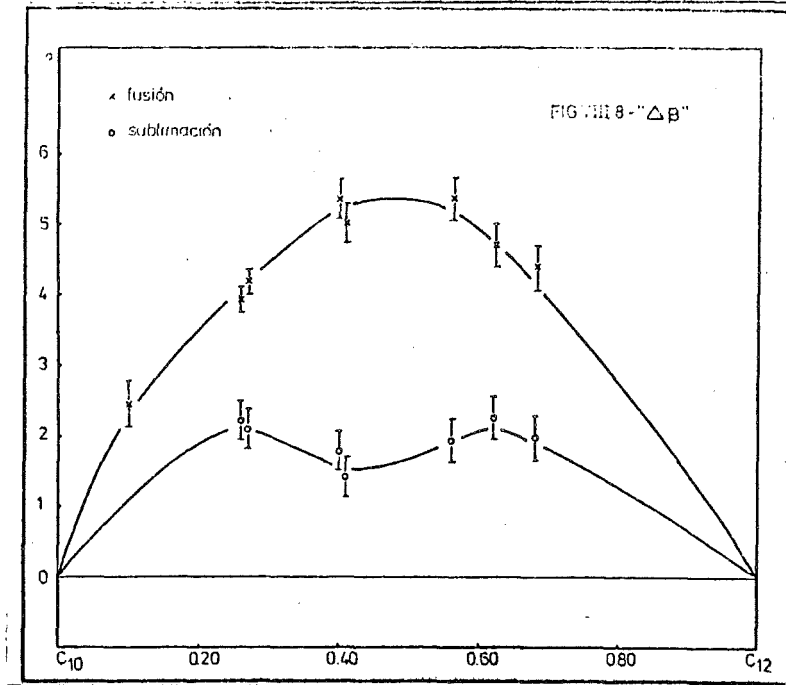
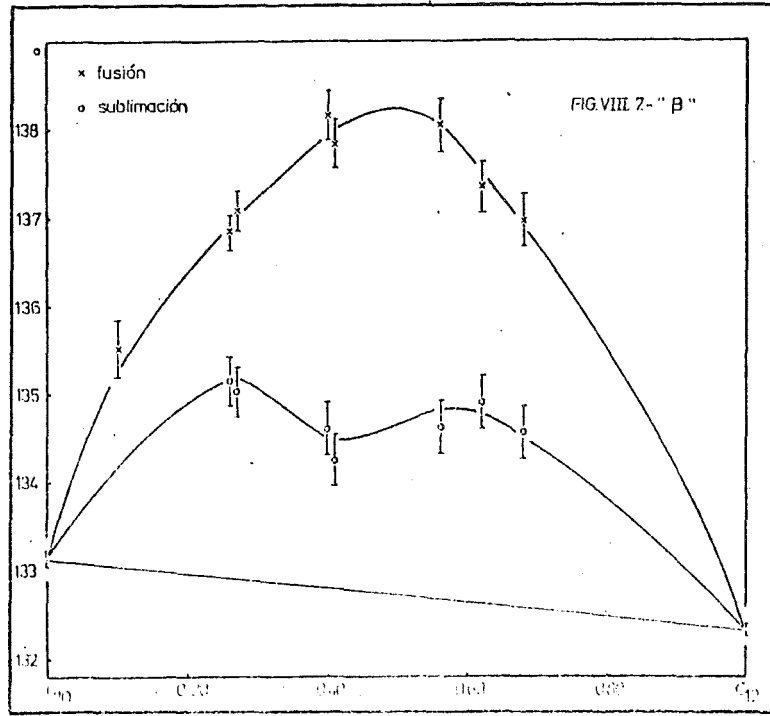
El parámetro "b" (figuras VIII.3 y VIII.4) tal como era de esperar, no demuestra ninguna diferencia significativa entre los dos tipos de soluciones sólidas. Además podemos decir que, teniendo en cuenta los errores experimentales, este parámetro es constante sea cual sea la solución sólida considerada. Si ahora observamos la variación del parámetro "c" (figura VIII.5), podemos apreciar que existen también diferencias significativas entre que la solución sólida se fabrique a partir de la fusión de una mezcla o que sea obtenida a partir de la sublimación de esa mezcla. En todo el rango de concentraciones los valores para las soluciones sólidas por sublimación se hallan más cerca de la ley de Vegard (figura VIII.6). Además, mientras las soluciones sólidas de fusión muestran una variación bastante monótona, las de sublimación presentan una anomalía en forma de mínimo a concentraciones muy próximas al 0.40 en C_{12} . Este mínimo nos hace pensar en un dominio de concentración más favorable a la miscibilidad, en tanto que la diferencia a la ley de Vegard se hace mínima.

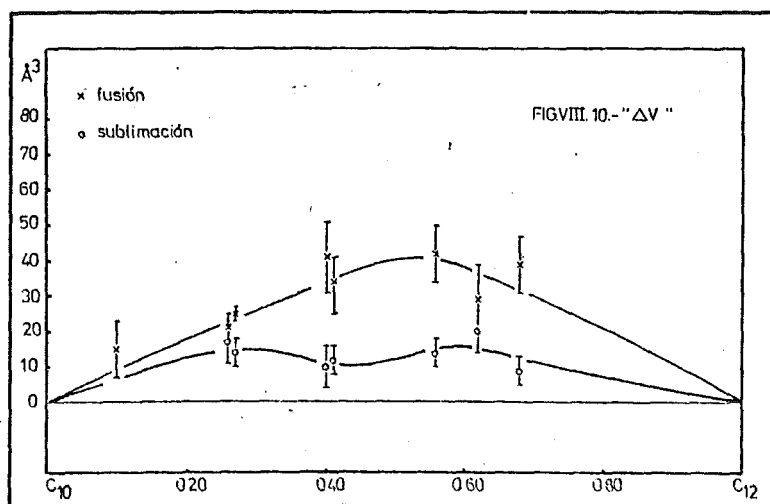
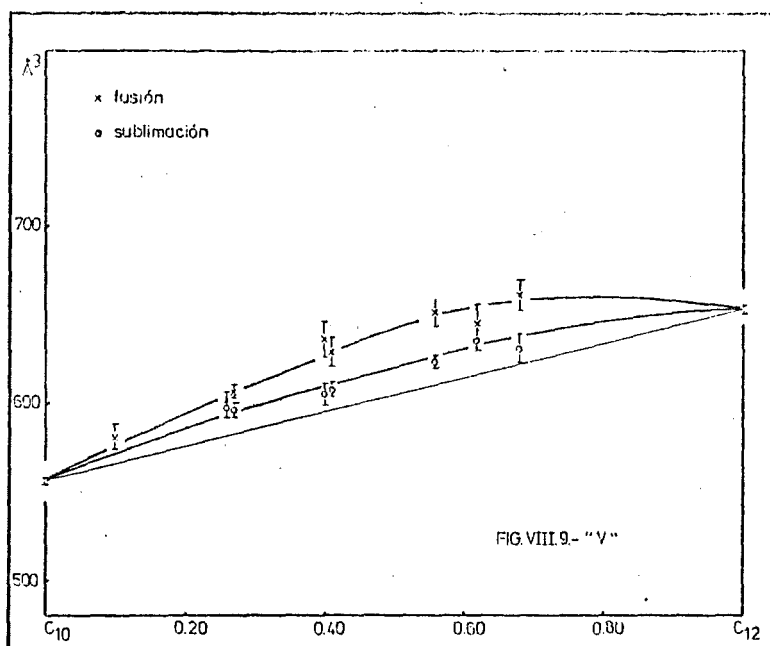
En la variación del ángulo " ρ " (figura VIII.7) lo dicho en el caso anterior se cumple perfectamente e incluso se acentúa. Aquí la diferencia entre las soluciones sólidas de fusión y las de sublimación es significativa en todo el rango de concentraciones. Las solu-











ciones sólidas de sublimación, aun estando lejos de la variación que supone la ley de Vegard, (figura VIII.8) están mucho más cercanas a esta que las de fusión que se encuentran muy alejadas. Además, la aproximación a la ley de Vegard que hemos mencionado a 0.40 en C_{12} se perfila aquí netamente.

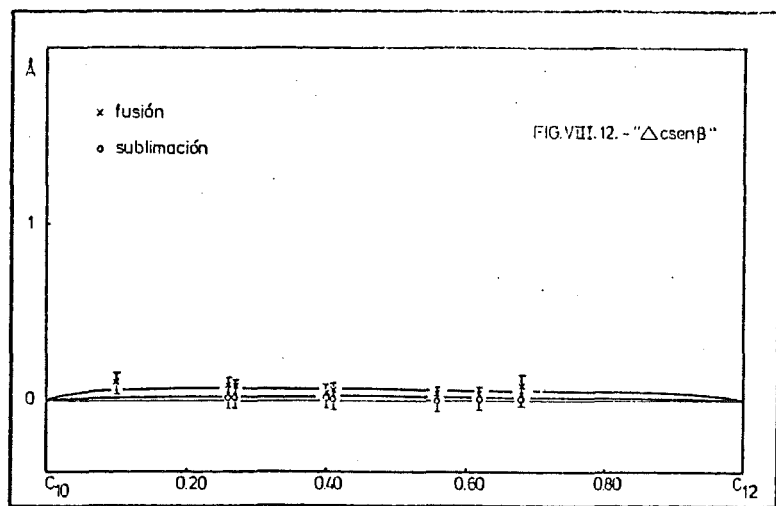
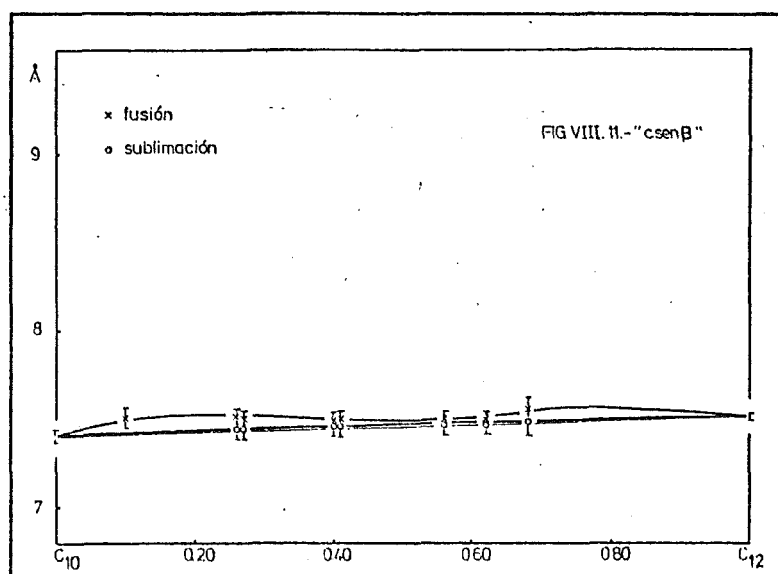
Para el volumen de la malla cristalina (figura VIII.9), la diferenciación de los dos tipos de soluciones sólidas es apreciable sobre todo el dominio de concentraciones. Como para los otros parámetros, aparece un mínimo para las soluciones sólidas de sublimación en la diferencia a la ley de Vegard para concentraciones cercanas a 0.40 en C_{12} (figura VIII.10).

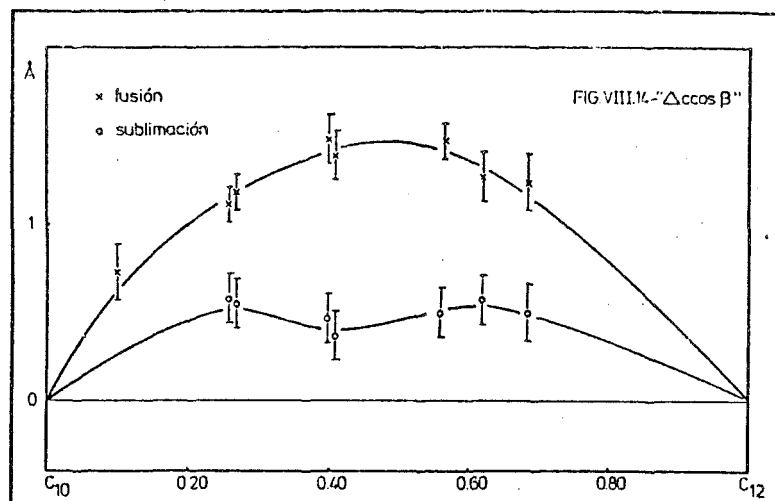
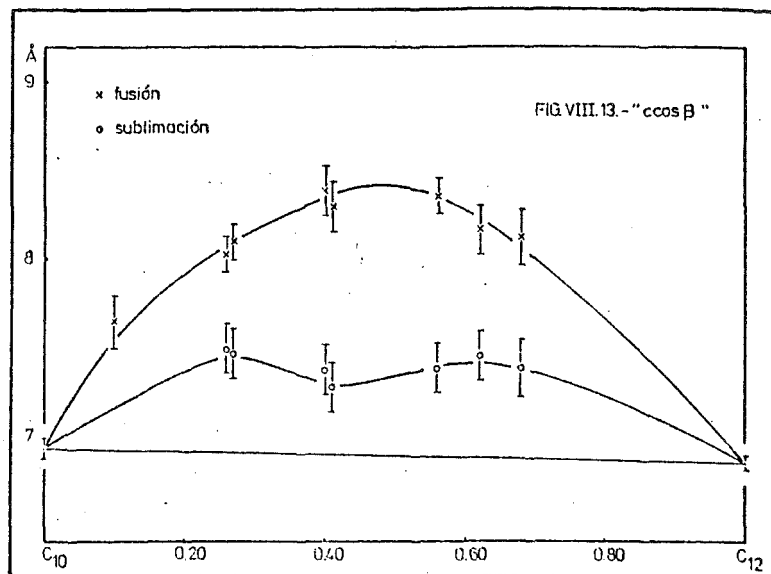
A partir de ahora podemos establecer tres conclusiones bastante claras. La primera de ellas y tal vez la más importante para el desarrollo de nuestro trabajo, es que las soluciones sólidas obtenidas por uno u otro método de fabricación son en cierta forma diferentes.

La segunda es que si es lícito decir que la recta de Vegard referida al volumen simboliza lo que serían las soluciones sólidas ideales entre los dos componentes puros, aparece claramente que las soluciones sólidas fabricadas por sublimación están cristalográficamente más próximas a la idealidad que las fabricadas por fusión: desde el punto de vista cristalográfico parece poder afirmarse que cuando fabricamos soluciones sólidas por sublimación obtenemos edificios cristalinos mejor dispuestos que cuando los fabricamos por fusión. Esto quiere decir que cuando la solución sólida puede construirse molécula a molécula, éstas se colocan de tal forma que la malla cristalina está menos deformada que cuando la fabricación se realiza incorporando grupos de moléculas unidas.

En tercer y último lugar, en lo concerniente a las soluciones sólidas de sublimación, podemos afirmar que existe un dominio de concentración, próximo a 0.40 en C_{12} , donde la diferencia a la idealidad se hace mínima.

Ahora se trata de establecer comparaciones al nivel del edificio estructural. Para ello, es interesante comparar igualmente las distancias " $c \sin \beta$ " y " $c \cos \beta$ ".





En el caso de la distancia " $c \sin \beta$ " (figura VIII.11) que separa las láminas homologas, para las soluciones sólidas de fusión se pone de manifiesto un ligero acercamiento a la ley de Vegard a concentraciones que van desde el 0.30 hasta el 0.60 en C_{12} , mientras que para las soluciones sólidas de sublimación la variación es muy monótona. Si tenemos en cuenta las barras de error nos lleva a decir que los dos tipos de soluciones sólidas no se diferencian según esta dirección, pudiendo encontrar una curva única que represente a las dos variaciones en función de la concentración y que siempre será muy próxima a la ley de Vegard (figura VIII.12).

Veamos por último la variación entre encadenamientos consecutivos " $c \cos \beta$ " (figura VIII.13). Esta distancia constituye tal vez la magnitud más explícita en cuanto a posibilidad de comparación de los dos tipos de soluciones sólidas. Hay que recalcar que los dos tipos de soluciones sólidas se diferencian netamente y que las de sublimación se encuentran bastante más cercanas a la ley de Vegard que las de fusión. Además, en las de sublimación continuamos encontrando un acercamiento a la ley de Vegard para concentraciones cercanas a 0.40 en C_{12} (figura VIII.14).

Una vez demostrado que los dos tipos de soluciones sólidas son diferentes, podemos ver que estas diferencias se centran en aspectos muy concretos. Para facilitar la discusión podemos simbolizar las diferentes variaciones de las magnitudes cristalográficas que acabamos de ver según la forma adoptada en las figuras VIII.15 y VIII.16 para una concentración que hemos escogido entre las que tienen diferencias más significativas. Nuestros razonamientos estructurales los podemos establecer sobre la consideración de " b " y " $c \sin \beta$ " por una parte y de " a " y " $c \cos \beta$ " por otra parte.

Tomemos una pequeña imagen asimilando las cadenas a lápices (figura VIII.17); podemos decir que " b " y " $c \sin \beta$ " son las magnitudes que describen la colocación en la sección transversal del paquete de lápices. Hemos constatado ya que no existen diferencias entre

FIG.VIII.15.- Esquema proyección "c-a".

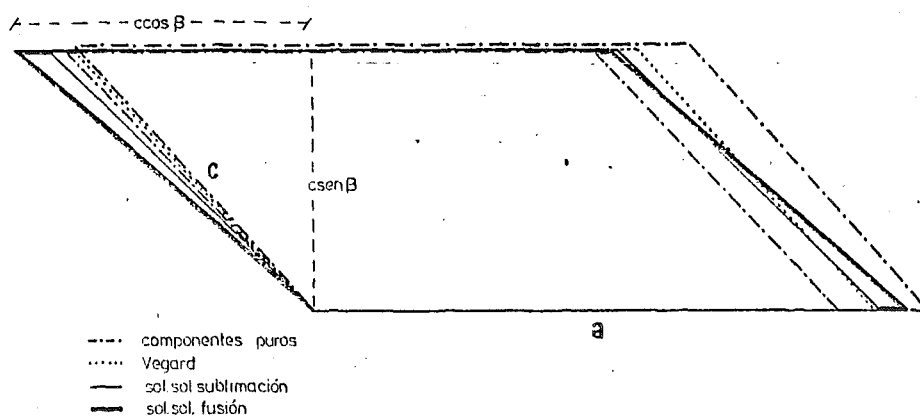
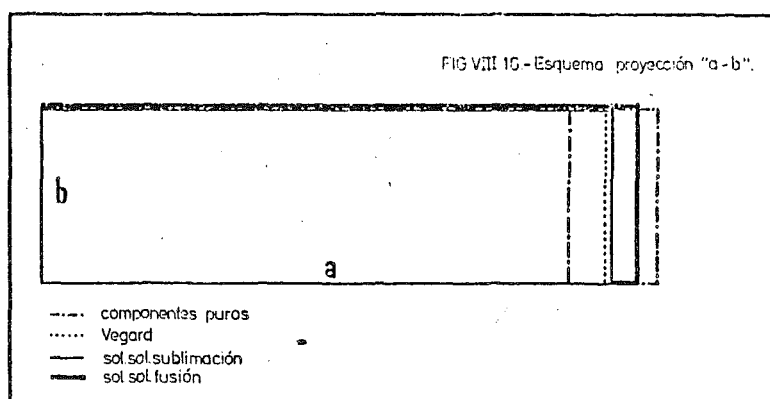


FIG.VIII.16.- Esquema proyección "a-b".



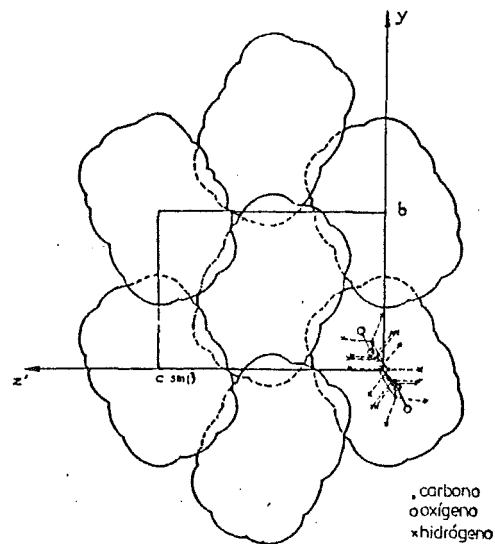


FIG. III. 17.- Apilamiento en los diácidos pares (Bèdouin)

los dos tipos de soluciones sólidas según estas direcciones, donde prevalecen los enlaces de Van der Waals.

Este resultado nos muestra que las diferencias entre los dos tipos de soluciones sólidas no se encuentran según estas direcciones sino que hay que buscarlas en la dirección de encadenamiento de las moléculas: esto comporta bien la idea que las diferencias se sitúan en la naturaleza de la constitución interna de cada encadenamiento (sustitución molécula a molécula o sustitución por trozos enteros de encadenamientos puros).

Consideremos ahora el parámetro "a" que en primera aproximación representa la dirección de colocación longitudinal de los lápices. El hecho que en ambas soluciones sólidas existe una desviación a la ley de Vegard nos demuestra que la

colocación de las cadenas en las soluciones sólidas se realiza más difícilmente que en los cuerpos puros. Sin embargo, la colocación aparece más fácil en el caso de la sustitución aleatoria que en el otro. La colocación más o menos fácil de las moléculas debe estar en relación estrecha con un debilitamiento más o menos grande en cuanto al número y/o la fuerza de los puentes carboxílicos y será necesario verificar si desde el punto de vista energético constatamos que efectivamente el edificio de sublimación es más sólido que el de fusión.

Si ahora queremos comparar la colocación relativa en encadenamientos longitudinales de lápices, esto nos lleva a comparar la distancia " $c \cos \beta$ " (figura VIII.14) también, la colocación aparece más favorable para el caso de las soluciones sólidas de sublimación que en las otras. Esto nos lleva a volver sobre la hipótesis que enunció Bédouin en lo concerniente a la disposición relativa de las cabezas carboxílicas en dos encadenamientos paralelos.

Esta hipótesis dice que la mejor colocación de las moléculas en la solución sólida es solo la que asemeja la colocación en los cuerpos puros (donde sistemáticamente la cabeza carboxílica de una molécula se localiza sobre el tercer encadenamiento de la molécula homóloga). Un cálculo matemático nos ha mostrado que la probabilidad de tener un tal posicionamiento favorable era netamente menor en una colocación al azar que en la otra. Sin embargo, los resultados experimentales muestran una mejor colocación en el primer caso: no es pues la semejanza con la estructura la llave de los cuerpos puros lo que constituye fundamentalmente la colocación de dos encadenamientos paralelos.

El volumen de malla da una idea global de todo lo que hemos dicho hasta ahora, dado que muestra que la colocación es más compacta en las soluciones sólidas de sustitución al azar que debe corresponder pues a un edificio energéticamente más sólido.

Sin embargo, no estamos en posición de dar una explicación más coherente al hecho que el empaquetamiento aparezca más denso para ciertas concentraciones.

El hecho que las soluciones sólidas con sustitución molécula a molécula entre dos diácidos puros cuyo coeficiente de homeomorfismo molecular es muy débil, puedan existir es la prueba de que la sincristalización de estos compuestos escapa a la regla de Kitaigorodskii: esta sincristalización molecular esta gobernada sobre todo por la posibilidad de enlaces intermoleculares mejor que por el grado de semejanza geométrica de los dos tipos de moléculas. Bédouin para explicar la miscibilidad que observaba creyó poder acercarse a la idea de grado de semejanza geométrica sustituyendo la idea de comparación entre trozos de cadenas puras a la de moléculas aisladas. Sabemos ahora que esta no es la razón preponderante. De todas formas, en moléculas de este tipo de conformación la cuestión de las reglas de sincristalización permanece abierta.

VIII.3. Comparación de las características energéticas de las soluciones sólidas.

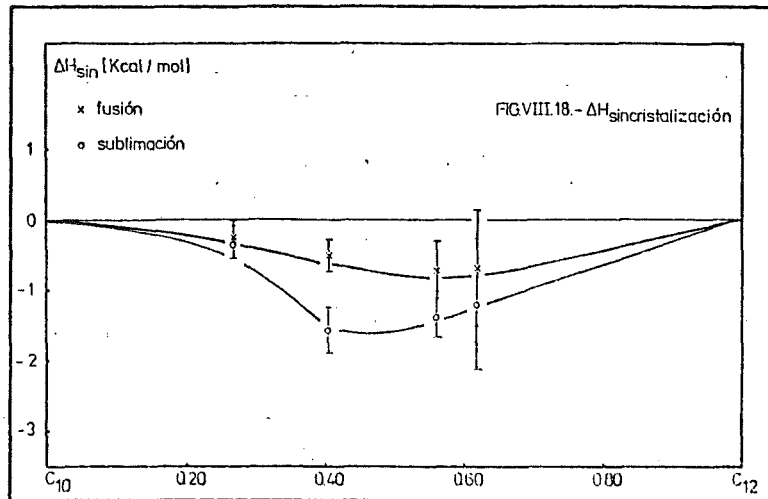
En el capítulo anterior hemos visto ya como a partir de la medida experimental de los calores de disolución podemos llegar a los calores de sincristalización de las soluciones sólidas. Por lo tanto, la comparación entre los dos tipos de soluciones sólidas la centraremos en la discusión respecto a las energías de sincristalización esto es, repitémoslo, la energía necesaria para la deformación de uno u otro tipo de solución sólida a partir de sus componentes en estado sólido. La significación de esta energía se ha realizado en el capítulo anterior por lo que aquí pasaremos directamente a la discusión.

Si recordamos los resultados obtenidos para los calores de disolución, veremos que los correspondientes a las soluciones sólidas son superiores a los de las mezclas de los componentes puros. Como el calor de sincristalización lo calculamos por diferencia entre el calor de disolución de la mezcla y el calor de disolución de la solución sólida, será en este caso de signo negativo siendo esto cierto tanto para las soluciones sólidas de fusión como para las de sublimación.

La comparación de los resultados obtenidos para los dos tipos de soluciones sólidas podemos realizarla sobre la Tabla VIII.2, así como sobre la figura VIII.18.

TABLA VIII.2

$x_{C_{12}}$	ΔH_{sin} (Kcal/mol)	
	s.s."fusión"	s.s."sublimación"
0(C_{10})	---	---
0.26	-0.23 ± 0.24	-0.28 ± 0.23
0.40	-0.50 ± 0.23	-1.35 ± 0.32
0.56	-0.68 ± 0.41	-1.33 ± 0.33
0.62	-0.67 ± 0.83	-1.17 ± 0.93
1(C_{12})	---	---



Es necesario hacer notar ante todo, que la incertidumbre de los resultados se ve aumentada aquí al obtenerse estos por diferencia.

Si nos centramos en los resultados podremos decir, como cuestión fundamental, que la diferencia energética entre uno y otro tipo de soluciones sólidas es significativa. Para las concentraciones centrales, y concretamente a 0.40 en C_{12} , observamos claramente y de forma significativa como el calor de sincristalización de la solución sólida obtenida de forma aleatoria molécula a molécula, es inferior al calor de sincristalización de la misma solución sólida cuando ésta se obtiene a partir de trozos de cadenas puras. Esta diferencia, si bien se observa en todo el rango de concentración para los valores medios de las energías de sincristalización (para las soluciones sólidas de sublimación son inferiores que para las de fusión), deja de ser significativa debido a las barras de error.

Veamos que significado tienen estos resultados. Su significado, que podemos enunciar a título de conclusión, no es otro que las soluciones sólidas formadas molécula a molécula poseeran un edificio cristalino más fuertemente cohesionado que las soluciones sólidas de fusión que requieren una mayor cantidad de energía para su constitución. Resultado que desde ahora confirma nuestras conclusiones basadas sobre las consideraciones cristalógraficas.

Intentemos avanzar un poco más y veamos si podemos razonar sobre otra magnitud que nos dé también la idea de solidez del edificio cristalino desde el punto de vista energético. Esta magnitud no es más que la energía reticular de la solución sólida.

Si definimos como energía reticular de un cristal la energía que corresponde a la formación del cristal a partir de sus moléculas aisladas a partir del estado de vapor, igualmente podremos definir la energía reticular de una mezcla y la de una solución sólida. La diferencia entre la energía necesaria para formar un cristal mixto a partir de sus moléculas en estado de vapor y la energía necesaria para formar la mezcla en idénticas proporciones a partir de sus componentes en estado vapor, no es más que otra forma de definir la energía de sincristalización de esta solución sólida. Por lo tanto podremos escribir:

$$\Delta H_{\text{sin}} = \Delta H_{\text{ret}}^{\text{sol. sol.}} - \Delta H_{\text{ret}}^{\text{mez}} \quad (10)$$

El problema se plantea entonces en como llegar a las energías reticulares de la mezcla, con lo cual, y puesto que conocemos la energía de sincristalización podríamos alcanzar la energía reticular de nuestras soluciones sólidas.

Según explica Mirsky(43), la energía reticular puede conocerla si partimos de la energía de sublimación. Puesto que la energía reticular es una energía de formación de un sólido a partir del estado de vapor, y la sublimación no es más que la destrucción del sólido cristalino para pasar al estado vapor, estas dos energías deben ser iguales pero de signo opuesto. En realidad, esto solo es cierto a la temperatura del cero absoluto; a una temperatura dada deberemos escribir siguiendo a Mirsky:

$$\Delta H_{\text{sublim.}}^T = - \Delta H_{\text{ret}}^T - 2RT \quad (11)$$

Por lo tanto, a partir de la ecuación (10) obtenemos directamente:

$$\Delta H_{\text{sin}} = - \Delta H_{\text{sublim.}}^{\text{sol. sol.}} + \Delta H_{\text{sublim}}^{\text{mez}} \quad (12)$$

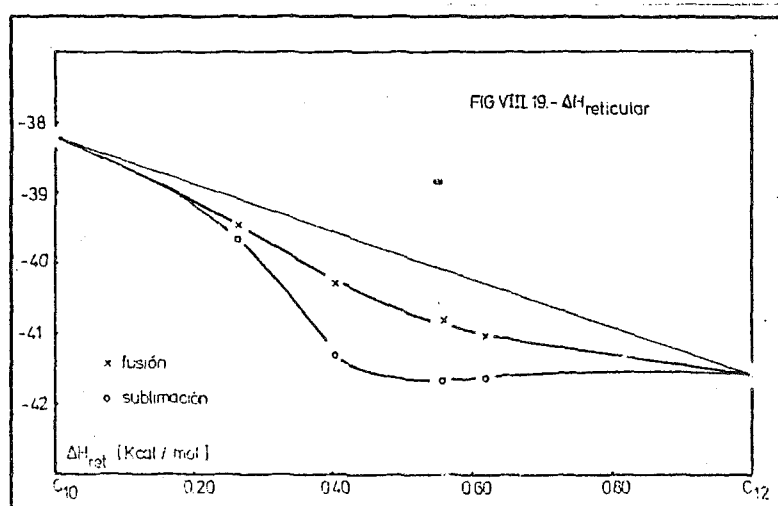
De esta forma, y puesto que conocemos las energías de sublimación de los compuestos puros C_{10} y C_{12} a partir del trabajo de Davies y Thomas (41), podremos llegar a calcular las energías reticulares de los dos tipos de soluciones sólidas que nos ocupan.

A partir de las energías de sublimación de los cuerpos puros podemos conocer su energía reticular mediante la ecuación (11). La energía reticular de las mezclas de ambos componentes seguirá una variación lineal entre la que corresponde al C_{10} y la que corresponde al C_{12} . Una vez conocida la energía reticular de las mezclas y puesto que conocemos la energía de sincristalización de los dos tipos de soluciones sólidas, a partir de la ecuación (10) podremos conocer la energía reticular de nuestras soluciones sólidas, lo cual, nos dará una mejor idea de la solidez de ambos edificios cristalinos.

Este proceso se ha realizado para cada una de las concentraciones utilizadas en los dos tipos de soluciones sólidas. Los resultados obtenidos pueden observarse en la tabla VIII.3 y en la figura VIII.19, nos dara la comparación gráfica.

TABLA VIII.3

$x_{C_{12}}$	$\Delta H_{\text{reticular}}$ (Kcal/mol)	
	s. s. "fusión"	s. s. "sublimación"
0(C_{10})	-38.20	-38.20
0.26	-39.46	-39.64
0.40	-40.29	-41.29
0.56	-40.81	-41.64
0.62	-41.02	-41.62
1(C_{12})	-41.60	-41.60



Para todas las concentraciones utilizadas es de destacar que la energía reticular de las soluciones sólidas de sublimación es inferior a la energía reticular de las soluciones sólidas de fusión. Esto quiere decir que si tomamos como estado inicial las moléculas de ambos componentes aisladas en estado gaseoso, al formar el cristal mixto de forma aleatoria molécula a molécula necesitamos una cantidad menor de energía que si el mismo cristal mixto lo formamos utilizando trozos de cadenas de cada uno de los componentes.

La necesidad de una mayor cantidad de energía para la construcción de un edificio cristalino significa evidentemente una menor facilidad para que esta tenga lugar y por tanto, desde el punto de vista de su solidez una menor cohesión del conjunto de enlaces que forman dicho edificio. Si además, a partir de los resultados cristalográficos hemos visto que los contactos de Van der Waals deben ser aproximadamente iguales en uno y otro tipo de soluciones sólidas, las diferencias energéticas que acabamos de señalar deben concretarse en el número y/o fuerza de los puentes carboxílicos. Por lo tanto, se deduce claramente que estos puentes carboxílicos o existen en mayor cantidad o son más fuertes para las soluciones sólidas que se forman a partir de la fase vapor de sus componentes.

Así, a modo de conclusión, diremos que las soluciones sólidas de sublimación forman cristales más sólidos o más fuertemente cohesionados que las soluciones sólidas de fusión. Hay que remarcar que los resultados cristalográficos y los energéticos, aun correspondiendo a medidas independientes abundan estrictamente en el mismo sentido hasta el punto que la concentración de 0.40 en C_{12} que aparecía cristalográficamente como la más compacta es precisamente aquella que corresponde a la energía reticular más débil, y por tanto, a la estructura más sólida.

Para acabar esta caracterización energética diremos que la comparación de las entalpías de fusión de los dos tipos de soluciones sólidas no nos permiten evidenciar ninguna diferencia entre ellas. Los valores que se han dado en el capítulo anterior muestran claramente que, teniendo en cuenta las barras de error, los valores se solapan unos con otros por lo que deberemos pensar que la fusión se produce de la misma forma sea cual sea el origen de la solución sólida.

Esto es coherente con el hecho de que, en parte, los enlaces por puente de hidrógeno pueden persistir en el estado líquido; las diferencias que pudieramos observar en la fusión de uno y otro tipo de solución sólida seran ciertamente muy débiles ya que seran debidas sobre todo a la destrucción de las fuerzas de Van der Waals que hemos mostrado no son muy diferentes en uno y otro caso. Estas diferencias, de existir, quedan comprendidas prácticamente en el error experimental.

Por último, dado que los resultados que hemos mostrado nos conducen a pensar en diferencias al nivel de los puentes carboxílicos, hemos pensado que una via experimental para poner en evidencia esta diferencia podría residir en el análisis de nuestras soluciones sólidas mediante espectroscopía de infra-rojos y Raman. Unas primeras experiencias en este sentido han sido realizadas en el Laboratorio de Espectroscopía de Infra-rojos y Raman de la Universidad de Burdeos I, sobre los cuerpos puros así como sobre los dos tipos de soluciones sólidas para la concentración a la cual las diferencias son más sensibles (0.40 en C_{12}). Los primeros resultados no son muy evidentes: las diferencias, si existen, no son flagrantes. Las dificultades son ciertamente de dos ordenes diferentes: una, muy evidente, viene del hecho de que hemos operado con polvo cristalino y no con monocristal como sería deseable; la otra viene del hecho de que las diferencias al nivel de los puentes carboxílicos deben restar relativamente débiles. Supongamos, en efecto, aunque esta hipótesis sea inconcebible, que todas las diferencias al nivel de las energías reticulares de

uno y otro tipo de soluciones sólidas son enteramente imputables a diferencias en número y/o intensidad de los puentes carboxílicos: hay un doble enlace carboxílico por molécula. La ruptura total de tal puente necesitaría alrededor de 2×5 Kcal. Las diferencias reticulares que hemos visto son como máximo del orden de 1 Kcal, lo que correspondería a la ruptura de un enlace cada diez. Cuando recordamos que las diferencias al nivel de los puentes carboxílicos no son las únicas puestas en juego puesto que hay que pensar también en diferencias entre las energías de vibración, entonces concebimos fácilmente que el fenómeno que intentamos demostrar es un fenómeno muy fino. Las discusiones que han tenido lugar con especialistas en estos temas, han dado como resultado que este trabajo merecía ser retomado sobre compuestos mejor cristalizados y operando a temperaturas más bajas (la del nitrógeno líquido como mínimo o la del helio líquido mejor) puesto que la afinación de la resolución permitirá, tal vez, situar los responsables de estas diferencias. Este trabajo, ya programado, esperamos venga a confirmar nuestros propios resultados tanto cristalográficos como energéticos.

CAPITULO IX.- CONCLUSIONES

A partir de los resultados que hemos expuesto y discutido hay que destacar en primer lugar que hemos puesto en evidencia la posibilidad de obtener dos tipos diferentes de soluciones sólidas tomando como productos de partida los mismos componentes puros.

En segundo lugar, los resultados en los que hemos fundamentado nuestra discusión y a partir de ella nuestras conclusiones, son totalmente coherentes tanto desde el punto de vista cristalográfico como desde el punto de vista energético, y lo que es más importante los resultados cristalográficos y los resultados energéticos son coherentes entre sí.

En cuanto a las características de las soluciones sólidas obtenidas podemos concluir por una parte que aquellas que se han obtenido de forma aleatoria molécula a molécula (de sublimación) presentan un mejor empaquetamiento que hace el edificio cristalino más sólido energéticamente.

Por otra parte, hemos razonado que la llave fundamental para comprender la miscibilidad entre este tipo de compuestos, se encuentra sobre todo en las relaciones intermoleculares. Teniendo en cuenta que sea cual sea el origen de la solución sólida los dos tipos tienen aproximadamente los mismos contactos de Van der Waals, las soluciones sólidas de sublimación deben poseer un mayor número y/o fuerza de los puentes carboxílicos, sin olvidar sin embargo, las diferencias posibles al nivel de la energía de vibración del retículo cristalino.

De todas formas, no quisiéramos acabar sin decir dos cosas importantes. La primera de ellas es que si bien los resultados muestran claramente que las soluciones sólidas de sublimación tienen un mejor empaquetamiento, no hemos llegado a explicar el porque

aunque apuntamos alguna dirección posible para hacerlo. La segunda consiste en que si bien hemos razonado en base a unas reglas de miscibilidad establecidas con anterioridad, nuestros resultados demuestran que la puerta está todavía abierta en esta dirección y que las reglas que rigen la miscibilidad entre compuestos orgánicos no es un tema acabado ni mucho menos.



CAPITULO X : ANEXOS

ANEXO A. CALORIMETRIA DE FLUJO.

A.1. Introducción.

La microcalorimetría flujométrica ha sido desarrollada de forma original por E. Calvet (44) que transformó con tal fin un calorímetro concebido anteriormente por A. Tian en 1920. Este último buscaba anular los cambios de calor entre un recinto calorimétrico aislado y el exterior, utilizando un método de transferencia termoeléctrica compensando exactamente los efectos térmicos que nacen en el recinto con el fin de asegurar una temperatura constante. Puesto que los medios de la época no permitían una automatización suficiente de este procedimiento, el método de transferencia no fué desarrollado y actualmente no es utilizado más que en casos particulares. Ante estas dificultades, Calvet propuso aumentar considerablemente la conductancia térmica entre el recinto calorimétrico interno y su contorno, y medir directamente el flujo térmico por conducción; el sistema pasa a ser sensiblemente isotermo debido a la estabilización de la temperatura del exterior (bloque calorimétrico finamente termostataado), y debido a que la fuerte conductancia hace que el recinto interno permanezca a esta misma temperatura. El montaje diferencial de dos recintos idénticos en el mismo bloque calorimétrico permite alcanzar una estabilidad muy grande y eliminar los efectos térmicos parásitos.

Como dice Calvet (45), los microcalorímetros han llegado a ser instrumentos de una precisión y una fidelidad remarcables. Permiten actualmente, el registro en función del tiempo de las potencias caloríficas producidas por los fenómenos más variados.

Este tipo de calorímetros a conducción (tipo TIAN-CALVET) no son adiabáticos puesto que las calorías producidas son eliminadas de la célula calorimétrica al horno a medida que son producidas y dispersadas en un gran bloque metálico.

Aunque la temperatura de la célula no varía más que un poco, el aparato tampoco es estrictamente isoterma.

La mayor parte del calor producido (un 99%) es dispersado en el bloque y tan solo un 1% de las calorías producidas permanecen en la célula, elevando muy poco su temperatura. La medida se hace esencialmente sobre el flujo de calor que atraviesa la periferia de la célula por medio de unos termopares.

La ventaja de este tipo de calorímetro es:

- 1.- no comporta más que variaciones de temperatura muy pequeñas (hay que tener en cuenta la gran influencia de estas variaciones sobre la cinética de las reacciones químicas).
- 2.- Puede ser utilizado siguiendo un método de cero por compensación rigurosa de las pérdidas de calor por medio del efecto Peltier (llega a ser perfectamente isoterma)
- 3.- es muy manejable, con lecturas rápidas y un registro continuo del calor producido.
- 4.- su sensibilidad es muy grande (hasta suministros de calor de 0.2 microwatios) y su fidelidad es tal que se puede emplear con regularidad para medidas de duración casi ilimitada.

A.2. Medida del flujo de calor.

La solución adoptada para medir correctamente flujos de calor es la siguiente:

Se da al recipiente calorimétrico forma de un cilindro de eje vertical, de pequeño diámetro respecto a su altura (que se llama celda calorimétrica), cuya superficie constituye

el recinto interno. Rodeando a la célula se coloca una pila termoeléctrica que constituye el recinto externo y que suponemos a una temperatura constante.

Al mismo tiempo, la célula calorimétrica está enteramente envuelta por soldaduras termoeléctricas idénticas, formadas por pequeñas placas rectangulares, muy regularmente dispuestas. Los intervalos entre las soldaduras serán iguales y reducidos tanto como sea posible.

Con esta constitución, la fuerza electromotriz de la pila termoeléctrica es proporcional al flujo de calor que sale de la célula, cualquiera que sea la distribución de temperaturas en la superficie y en el interior de la célula.

La pila hace automáticamente la suma de todos los elementos de flujo emitidos y el registro de la corriente producida por la pila termoeléctrica es una constante muy próxima al flujo total que sale de la célula.

Uno de los termopares i , transcribe una potencia elemental w_i ; existe entre su soldadura interna y su soldadura externa una pequeña diferencia de temperatura θ_i , tal que

$$w_i = \gamma_i \Delta \theta_i \quad \text{siendo } \gamma_i \text{ su conductancia térmica}$$

Esta diferencia de temperatura comporta una fuerza electromotriz elemental.

$$e_i = \varepsilon_i \Delta \theta_i \quad \text{siendo } \varepsilon_i \text{ el poder termoeléctrico par o lo que}$$

es lo mismo

$$e_i = \frac{\varepsilon_i}{\gamma_i} \cdot w_i$$

Todos los termopares están relacionados eléctricamente en serie de tal forma que la fuerza electromotriz total es:

$$E = \sum e_i$$

que corresponde a la potencia transmitida

$$W = \sum w_i$$

por lo que

$$E = \sum \frac{\varepsilon_i}{\gamma_i} w_i$$

La construcción del elemento flujométrico es tal que todos los pares tienen la misma conductancia γ y el mismo poder termoeléctrico ε .

Por lo tanto

$$E = \frac{\varepsilon}{\gamma} \sum w_i$$

o lo que es lo mismo $E = \frac{\varepsilon}{\gamma} W$

O sea que la señal eléctrica es proporcional a la potencia (46).

A.3. Teoría simplificada.

Vamos a suponer que en cada instante, todos los puntos del recinto interno y de su contenido están a la misma temperatura θ_i (es admitir que el contenido del recinto interno tiene una conductibilidad térmica infinita).

Es evidente que esta hipótesis es irrealizable puesto que las resistencias térmicas de las sustancias que se encuentran en el recinto interno no son nulas. Por lo tanto, hay una heterogeneidad de temperatura en el recinto interno cuando éste contiene fuentes de calor. A esto se le designa como desequilibrio térmico interno.

De todas formas, se demuestra que este desequilibrio supone lo mismo que un aumento de la capacidad calorífica del recinto interno y por lo tanto, es como si la uniformidad de temperatura se hubiera realizado a condición de hacer intervenir una capacidad calorífica aparente superior a la capacidad calorífica real.

Ecuación fundamental:

Consideramos los cambios de calor relativos a un solo elemento calorimétrico.

Llamemos W al aumento calorífico desarrollado en la célula de este elemento en el instante t . Este aumento calorífico es en parte perdido bajo forma de un flujo de calor que sale de la célula.

Esta parte es igual a:

$$\bar{\Phi} = p (\theta_i - \theta_e) = p \theta \quad \text{siendo } \theta = \theta_i - \theta_e$$

La porción que no se ha perdido sirve para elevar la temperatura del recinto interno en $d\theta$ en el tiempo dt . Si designamos por μ la capacidad "aparente" del contenido del recinto interno, ese aumento es igual a $\frac{d\theta}{dt}$

Tenemos finalmente

$$W = p \theta + \mu \frac{d\theta}{dt} \quad \text{que es la ecuación fundamental}$$

Puesto que la constante del tiempo del galvanómetro es considerablemente más pequeña que la del calorímetro, existe un retardo debido a la inercia mecánica del equipo móvil del galvanómetro y a la propia inducción del circuito.

Si se designa por Δ la desviación del galvanómetro, tendremos en cada instante t :

$$\Delta = g \theta$$

siendo g una constante que depende de la sensibilidad del galvanómetro.

La ecuación fundamental toma la forma:

$$W = \frac{p\Delta}{g} + \frac{\mu}{g} \frac{d\Delta}{dt}$$

A.4. Calibración de un microcalorímetro.

Las curvas registradas con los aparatos microcalorimétricos Tian-Calvet representan, en función del tiempo, la desviación galvanométrica o potenciométrica proporcional al flujo de calor W emitido por la célula laboratorio y disipado por el recinto externo.

Cuando no se utiliza el efecto Peltier compensador de los flujos de calores producidos la cantidad de calor Q emitida entre dos instantes t_1 y t_2 que corresponden a dos ordenadas Δ_1 y Δ_2 viene dada a partir de la ecuación fundamental.

$$W = \frac{p}{g} \Delta + \frac{\mu}{g} \frac{d\Delta}{dt}$$

por

$$Q_{t_1}^{t_2} = \frac{p}{g} \int_{t_1}^{t_2} \Delta dt + \frac{\mu}{g} \int_{t_1}^{t_2} \frac{d\Delta}{dt} dt = \frac{p}{g} A + \frac{\mu}{g} (\Delta_2 - \Delta_1)$$

siendo A el área comprendida entre el eje de tiempo y la porción de curva registrada entre las ordenadas Δ_2 y Δ_1 .

La calibración más importante es por tanto, la del coeficiente p/g . En régimen permanente (Δ constante) es lo mismo que medir $W/A = p/g$ (44). Por lo tanto, hay que producir una potencia constante W en la célula laboratorio y, cuando el régimen permanente se obtiene medir la desviación Δ .

Veamos algunos de los métodos utilizados para la calibración de un microcalorímetro.

1.- Empleo del efecto Joule:

Se emplea el efecto Joule en una resistencia de calentamiento colocada en el interior de la célula laboratorio para la calibración de desviación.

Este método tiene la ventaja de ser adaptable a toda la gama de potencias útiles. Presenta sin embargo, dos inconvenientes:

- a) Los hilos de conexión que relacionan la resistencia con el circuito exterior constituyen una vía de fugas térmicas difícilmente controlables, sobre todo si la temperatura del calorímetro es mucho más elevada que la ambiente. Ciertas precauciones, como la que consiste en hacer pasar los hilos de salida en contacto con el bloque calorimétrico o restablecer la simetría del sistema colocando en la célula de referencia una resistencia idéntica a la del elemento laboratorio, pueden atenuar, pero no suprimir, estas fugas y el empleo del efecto Joule se revela delicado y susceptible de errores sistemáticamente sobre todo para los aparatos a alta temperatura. Por el contrario, es el método más preciso y más conveniente cuando la temperatura interior del calorímetro es la misma que la temperatura exterior.
- b) la medida precisa del efecto Joule supone un equipo eléctrico importante y manipuladores expertos.

Puesto que este es el método que nosotros hemos empleado, veámoslo un poco más en detalle.

En el interior de la termopila a calibrar, se introduce una resistencia conocida R , por la que, mediante un dispositivo adecuado se hace circular una corriente de intensidad conocida y constante i , con lo cual se suministra a la termopila una potencia calorífica W ($W = Ri^2$).

Este efecto calorífico provoca una desviación del cero experimental por el registrador gráfico del galvanómetro, que es constante cuando se alcanza el régimen permanente (Paz-Andrade et al. 47).

La ecuación de Tian:

$$W = \frac{p}{g} \Delta + \frac{\mu}{g} \frac{d\Delta}{dt}$$

en la cual p y g son funciones de la temperatura y μ la capacidad calorífica del contenido de la termopila, se transforma en :

$$W = \frac{p}{g} \Delta$$

ya que Δ es constante en régimen permanente $\frac{d\Delta}{dt} = 0$ y por lo tanto

$$\frac{p}{g} = \frac{W}{\Delta}$$

El coeficiente p/g es la constante principal del microcalorímetro; se obtiene al dividir la potencia calorífica suministrada en el calibrado W , por la desviación del cero experimental Δ . Este coeficiente se denomina sensibilidad intrínseca del calorímetro y se expresa en microvoltios/miliwatios.

Según Pierre (48) la resistencia que se introduce en el interior de la termopila a calibrar, deberá satisfacer las exigencias geométricas de la célula, ser eventualmente

estable en función de la temperatura, y presentar una inercia térmica muy débil así como una superficie de cambio muy buena, con el fin de realizar la mejor adaptación con la célula.

Esta calibración debe realizarse con la mayor rigurosidad posible. Macqueron et al. (49) señalan algunos de los factores que pueden influir en dicha calibración. El simple hecho de sacar la célula de un calorímetro Tian-Calvet y volverla a meter, puede modificar ciertos contactos térmicos. Se han podido observar desviaciones de un 1% sobre la constante de calibración. El depósito de una película de grasa conductora alrededor de la célula mejora netamente la reproductibilidad pero resta todavía un factor ligado al operador: la forma de engrasar la célula y de introducir en el calorímetro. Esta influencia personal se ha disminuido fuertemente cuando se estandariza esta película de grasa introduciendo primero la célula en una funda de acero inoxidable, exterior al calorímetro pero de temperatura fijada.

Estos mismos autores recomiendan que la célula de calibración, válida para medidas al 5%, no lo es para medidas más precisas. La calibración debe realizarse entonces, en el mismo dispositivo donde se desarrolle el proceso a estudiar.

Así mismo, un estudio sistemático de la sensibilidad del aparato, conduce a Gaune-Escard y Bros (50) a afirmar que la sensibilidad del calorímetro varía notablemente con la temperatura, la forma del montaje utilizado y la posición de la célula.

Otro de los factores que puede influir en la determinación de la constante de calibración del microcalorímetro es la posición de la resistencia eléctrica. Bros y Lefèvre (51) estudian la influencia de este factor realizando diversos montajes. En primer lugar utilizan sea una resistencia colocada en un tubo de vidrio muy fino dentro de la célula llena de aceite, sea una resistencia bobinada sobre un cilindro en teflon dentro de la célula llena de aceite. Con estos montajes se constata que el

flujo térmico creado para la calibración por efecto Joule se reparte casi uniformemente en la célula, mientras que el que se crea en una experiencia proviene de una fuente de tamaño bien determinado; a esto se añade el que la posición y las dimensiones de la fuente varían de una experiencia a otra. Para estudiar la posible variación de la sensibilidad con la posición con la fuente de calor, colocan la resistencia eléctrica a diferentes alturas. Se constata de esa forma, que la sensibilidad varía, pero dicha variación puede provenir de fugas térmicas diferentes según la longitud de los hilos de salida de la resistencia. Para evitar este defecto, realizan otro montaje que comparte dos resistencias fijas colocadas en el eje de la célula y equidistantes del plano medio. Son muy parecidas de pequeñas dimensiones y ligadas a los montajes de medida y de alimentación por tres hilos de la misma longitud. De esta forma, se puede crear, sucesiva o simultáneamente, un flujo de calor en lo alto y en lo bajo de la célula. Los resultados muestran que para evitar errores sistemáticos que pueden alcanzar el 1.5%, el contenido de las células debe ser el mismo en una experiencia que en una calibración y las fuentes de calor de calibración y experimentales deben ser lo más parecidas posible.

Otros autores como Prunier y Coten (52) proponen realizar la calibración en desviación utilizando la pila termoeléctrica para la producción de un efecto Joule en corriente alterna con el fin de eliminar el efecto Peltier. Utilizan la pila termoeléctrica como resistencia de calentamiento periférico de la célula de medida.

Como puede verse los métodos propuestos son diversos y finalmente hay que hacer una elección. Nosotros hemos optado por obrar como se recomienda en las manipulaciones realizadas en la Escuela de Verano de la Asociación Francesa de Calorimetría y Análisis Térmico (46). Este método se ha escogido puesto que además de que permite establecer la calibración en desviación (o sea el cálculo de la sensibilidad del aparato), permite establecer una relación inmediata entre la energía puesta en juego y la señal registrada. Veamos como se lleva a cabo.

La célula de calibración con la resistencia en su interior, se coloca en el calorímetro estabilizado a la temperatura de trabajo. Se registra la línea de base. Se conecta la alimentación de calibración EJP30. Se escoge la primera intensidad (i_1) y un calibre de registro apropiado. Se regla el cero del amplificador y el cero y la sensibilidad del integrador. Se aplica la corriente poniendo en marcha simultáneamente un cronómetro. Se observa una desviación (e_1). Cuando se obtiene el equilibrio, se modifica la intensidad de calibración (i_2) (hay que anotar simultáneamente el tiempo (t_1) y la indicación del integrador (s_1)). Cuando se obtiene un segundo equilibrio, se corta la corriente anotando simultáneamente el tiempo (t_2) y la indicación del integrador (s_2). Cuando la curva vuelve a cero, se anota la indicación del integrador (s_3).

Tenemos por lo tanto:

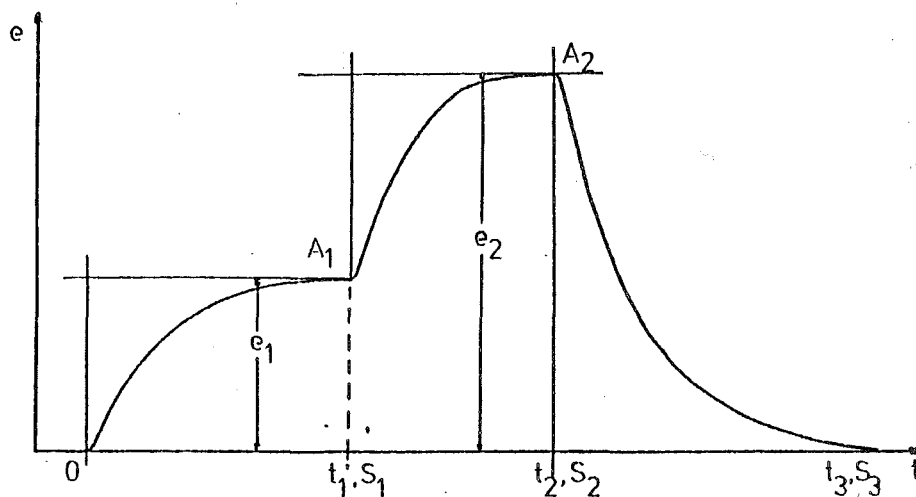


FIG. A.1.-Esquema calibración microcalorímetro.(Setáram)

potencia entre 0 y t_1 : $w_1 = R i_1^2$

energía puesta en juego entre 0 y t_1 : $q_1 = R i_1^2 t_1$

potencia entre t_1 y t_2 : $w_2 = R i_2^2$

energía puesta en juego entre t_1 y t_2 : $q_2 = R i_2^2 (t_2 - t_1)$

Verificando que $e_1/w_1 = e_2/w_2$, esta relación constituye la calibración de desviación y es la relación de la señal a la potencia transmitida, independiente de esta potencia. A esta relación es a lo que se llama sensibilidad del aparato y se expresa en microvolts/miliwatios.

Además, como la energía total puesta en juego, es proporcional a la superficie de la curva registrada, tenemos:

$$q_1 + q_2 = \alpha S_3$$

Una vez obtenido este coeficiente de proporcionalidad α , se verifica que las áreas elementales son proporcionales a las energías elementales

$$q_1 = \alpha \left[S_1 + (S_3 - S_2) \frac{e_1}{e_2} \right]$$

$$q_2 = \alpha \left[S_3 - S_1 - (S_3 - S_2) \frac{e_1}{e_2} \right]$$

La célula utilizada para realizar esta doble calibración tiene una resistencia de 998Ω y ha sido suministrada por SETARAM. La célula está formada por un cuerpo especial, con dos cilindros concéntricos entre los cuales está enrollada la resistencia. Las conexiones están ligadas a una toma coaxial a través de una pieza rígida en teflón que obtura una de las extremidades. La extremidad abierta puede cerrarse mediante un tapon provisto de una junta tórica.

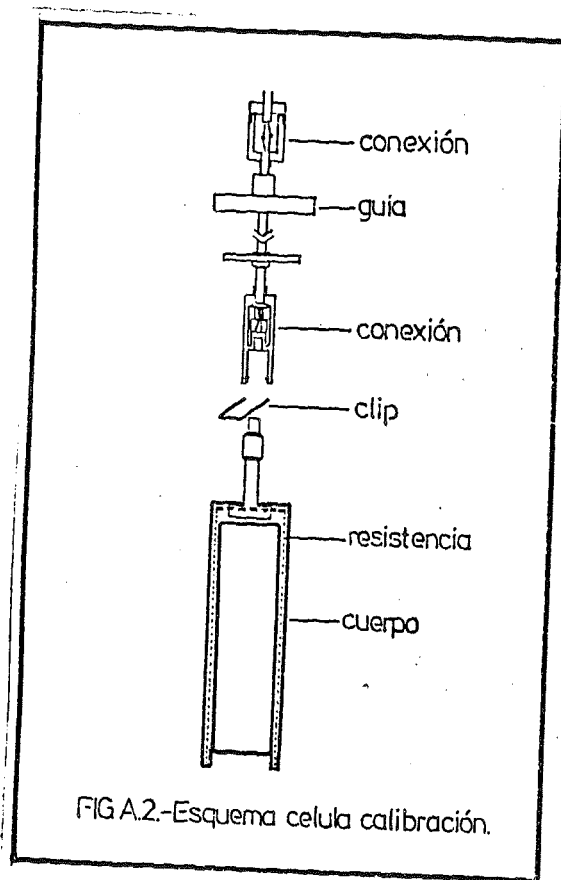


FIG A.2.-Esquema celula calibración.

2.- Utilización de calibradores radiactivos.

Los radiocuclicos de periodo bastante largo presentan la ventaja de suministrar una potencia térmica independiente de la temperatura. En un principio fue utilizado el Radio (53) porque era bastante fácil de obtener. Se le puede reprochar el presentar un cierto peligro, evolucionar lentamente en el transcurso del tiempo y sobre todo no ser utilizable a temperatura elevada. Es preferible el Plutonio (54).

La calibración de las agujas radiactivas se hace por comparación con el efecto Joule, a temperatura ordinaria, es decir en las mejores condiciones de la calibración por efecto Joule. El flujo térmico de la aguja así determinado permanece constante a toda temperatura porque la calibración en desviación del calorímetro puede realizarse a cualquier temperatura. Se suprimen prácticamente las fugas por el hilo de suspensión de la aguja utilizando un hilo delgado y mal conductor del calor. Hoy en día, el comité Cétama (55) en Francia, estudia la utilización de estos calibradores radiactivos. En primer lugar se intentan mejorar los métodos y resultados de análisis mediante la definición de calibradores secundarios (el calibrador primario sería el efecto Joule), la comparación de los procedimientos de calibración, la puesta a punto de circuitos analíticos de intercomparación, etc. En segundo lugar, se intenta el desarrollo de nuevos calorímetros.

3.- Empleo de calores de cambio de estado.

Este método es utilizado particularmente para la calibración de microcalorímetros utilizados en análisis entálpico diferencial (56).

Para transformar un microcalorímetro a conducción en aparato utilizable en análisis térmico diferencial cuantitativo, es suficiente añadirle una programación lineal en ascenso de temperatura.

El control permanente de la variación de la temperatura del calorímetro en función del tiempo se hace por medio de un potenciómetro registrador y de dos termopares cromel-constatan (o platino-platino iridiado para temperaturas elevadas) colocados en las dos células gemelas montadas en diferencial con el fin de igualar las fugas térmicas de estas células. Para cada una de estas dos células, se constata que la ley de la variación de la temperatura en función del tiempo es lineal. La velocidad de calentamiento varía habitualmente entre 1 y 10°C/h.

Con tales velocidades de calentamiento y ciertas precauciones tales como el empleo de elementos calorimétricos de la misma sensibilidad y con la misma constante de tiempo, montajes idénticos en los dos elementos montados en oposición, empleo de células metálicas idénticas, no se constata ninguna deriva en el transcurso del ascenso de temperatura.

Se puede demostrar rigurosamente y la experiencia lo verifica muy bien, que el área de la curva calorimétrica corresponde al calor en juego por la fusión del cuerpo; contrariamente a los otros métodos calorimétricos, los calores específicos en estado sólido y en estado líquido no intervienen prácticamente puesto que durante toda la experiencia la temperatura de la célula permanece siempre igual a T_F .

4. Calentamiento periférico del recinto interno.

Consiste en la utilización de la corona de termopares sea como resistencia de calentamiento atravesada por una corriente alterna de frecuencia bastante elevada para que se pueda despreciar el efecto Peltier, sea como productora de efecto Peltier por el paso de una corriente continua (57).

El empleo de la corona de termopares como resistencia de calentamiento, es por tanto un excelente medio de calibración en desviación. Esta calibración presenta las ventajas

del calentamiento periférico. Tiene además la ventaja de evitar la absorción térmica en la célula laboratorio por los hilos conductores del efecto Joule.

5. Empleo de una microbomba adaptada al microcalorímetro.

En este caso se utiliza el ácido benzoico standard con patrón de calor de combustión.

La microbomba calorimétrica en acero que se acopla al microcalorímetro ha sido ya descrita por varios autores (58). En realidad se emplean dos microbombas idénticas, unidas en diferencial con el fin de eliminar las correcciones debidas al dispositivo de encendido.

Es necesario reducir la sensibilidad normal del aparato a una milésima parte de su valor para realizar tales medidas (1 cg de ácido benzoico libera cerca de 63 calorías en el curso de su combustión).

Se registra en el curso de la combustión una curva de choque térmico que, cuando la inercia térmica del aparato está convenientemente estudiada permite encontrar el calor desprendido por la simple medida de la amplitud máxima de la curva obtenida. La precisión es excelente y permite relacionar las medidas clásicas con la bomba internacional: la combustión del ácido benzoico standard.

6. Utilización de la energía de un rayo electromagnético para la calibración del microcalorímetro en choque balístico.

Se transforma en cuerpo negro la célula laboratorio del microcalorímetro disponiendo según su eje un cono en plata cuya base reposa sobre el fondo horizontal de la célula (en plata).

La cara interior de la célula y la cara exterior del cono están ennegrecidos. Un diafragma limita la entrada del rayo en la célula.

Con este dispositivo se ha podido estudiar el rayo total que sale de un cuerpo negro y determinar la constante de Stefan con buena precisión.

Por otra parte, el empleo de lámparas patrón fotométricas y de rayos Laser ha permitido la absorción, por la célula transformada en cuerpo negro, de una energía bien conocida.

La ventaja de este procedimiento es el permitir la calibración en balística a cualquier temperatura. (59).

A.5. Fidelidad de un microcalorímetro.

En las mismas condiciones de empleo y para un mismo aumento desarrollado en la célula, los registros obtenidos por el aparato deben ser idénticos.

Por las "mismas condiciones de empleo" se entiende la identidad de la temperatura del termostato y del contenido de las células. Las pérdidas térmicas por la parte superior de las células deben efectuarse notablemente en las mismas condiciones.

En lo concerniente al aumento térmico desarrollado en la célula, pueden darse tres casos:

- 1.- Que el aumento térmico sea nulo: el registro que le corresponde es el de cero experimental del aparato. Debe estar representado por una línea recta y sin deriva. El registro del cero experimental para diversas sensibilidades es un excelente medio para verificar la sensibilidad del aparato. Hoy en día, se obtiene una estabilidad perfecta incluso durante más de un mes de experiencia.

- 2.- Que el aumento térmico producido sea constante: el registro debe dar, en régimen permanente, una línea recta paralela al eje de los tiempos, dada la desviación Δ respecto al cero experimental, es perfectamente reproducible y proporcional al aumento térmico.
- 3.- Que el aumento térmico producido sea variable: para estudiar la fidelidad en estos casos, se producirá un aumento calorífico w durante un cierto tiempo y se suprimirá durante tiempos bien definidos. Las curvas registradas deben ser reproducibles.

Según Rojas (60) la introducción de pasta conductora en la superficie de la célula (para asegurar el contacto térmico), pone de manifiesto la importancia de las resistencias térmicas de contacto. Se obtiene hasta un aumento del 25% en la sensibilidad del aparato y una disminución del 10% en el tiempo de llegada al máximo de las señales balísticas. Esto es consecuencia del aumento sustancial de la difusividad equivalente del sistema. El efecto más importante de la colocación de pasta reside en conseguir una reproductibilidad de las medidas superior al $\pm 0.25\%$.

Por otra parte, Macqueron, Navarro y Torra (49), concluyen que con potencias máximas de 10^{-4} W a 1 W; las desviaciones observadas no llegan nunca al 0.2%. Si los fenómenos estudiados no sobrepasan el 0.1 W, la linealidad será siempre respetada y no podrá ser fuente de imprecisión o de error sistemático.

A.6.- Precisión de las medidas microcalorimétricas.

También dependen de la precisión aportada en las diferentes medidas: de longitud, de tiempo, de peso, de superficie y eléctricos.

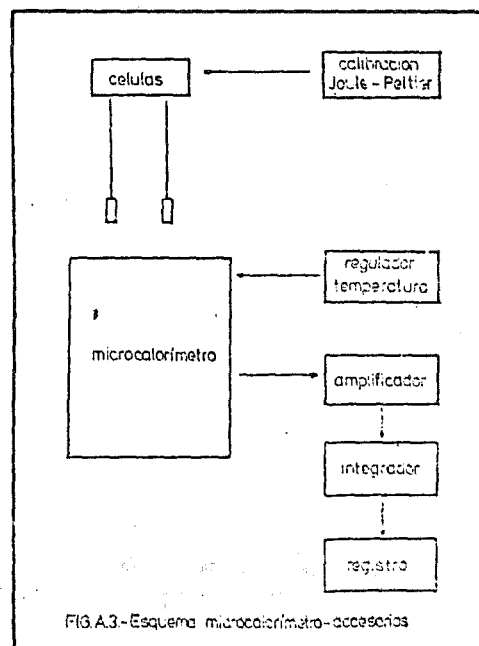


La lectura de las desviaciones del spot del galvanómetro sobre una escala graduada, la medida de desviaciones de los efectos compensadores Joule y Peltier, la pesada con la balanza de las sustancias utilizadas, las medidas potenciométricas y de resistencias eléctricas y el empleo de planímetros, métodos gráficos o integradores automáticos, todo ello en su conjunto nos dará el error cometido en nuestras medidas.

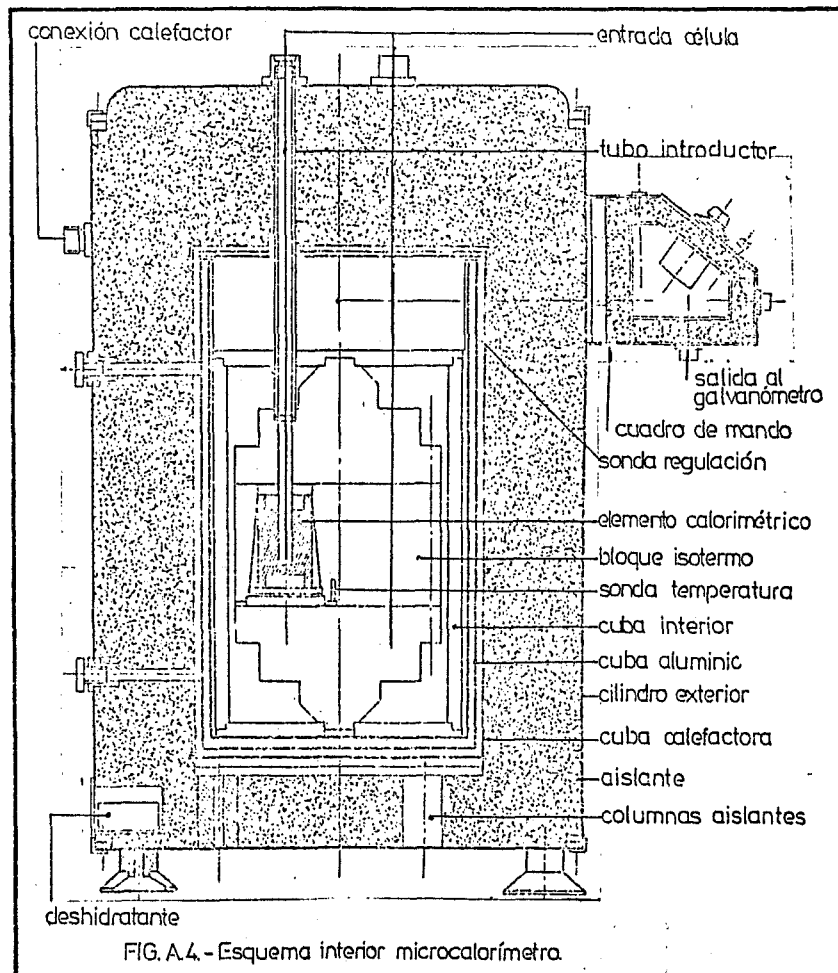
Según Kubaschewski (61) cuando se discute sobre la exactitud de las medidas termoquímicas, debe tenerse en cuenta que los errores químicos son más difíciles de eliminar y de fijar que los errores físicos. Es muy fácil, por ejemplo, que un error que parece provenir de un termopar, pueda ser debido en realidad a la variación del punto de fusión del producto utilizado para la calibración.

A.7.- Equipo utilizado.

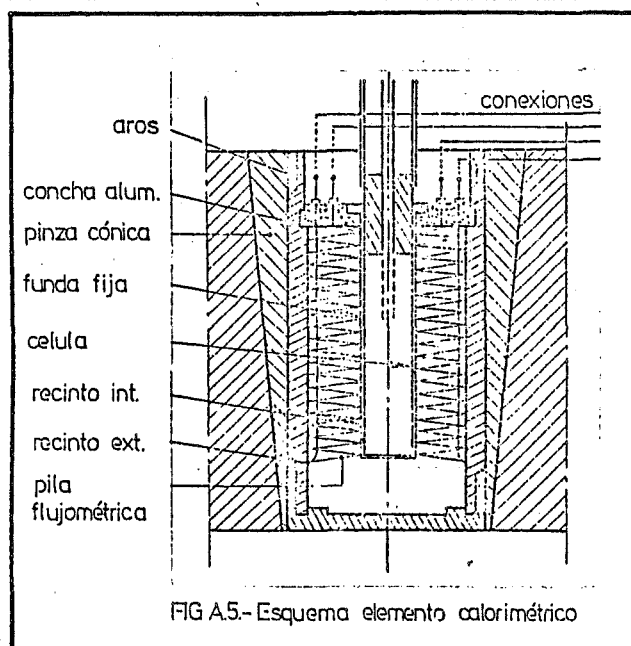
El equipo está constituido por el microcalorímetro Calvet propiamente dicho y los accesorios periféricos que aseguran su funcionamiento o sirven para la experimentación.



Un envoltorio exterior encierra un termostato de precisión fuertemente calorifugado; este termostato está formado por curvas concéntricas en aluminio de las cuales la más externa lleva el elemento eléctrico calentador y la termosonda que controla el regulador de temperatura. La multiplicidad de las curvas reparte uniformemente las perturbaciones térmicas que provienen del exterior; esta repartición se mejora por la forma troncocónica de las extremidades del bloque calorimétrico fijado en la curva interior.



La parte media del bloque encierra los elementos flujométricos dispuestos asimétricamente, y conectados en oposición. Estos elementos están constituidos por una funda cilíndrica en metal delgado que define el espacio experimental. Esta funda está colocada en el eje de una cavidad, también cilíndrica, agujereada en el bloque calorimétrico. Un gran número de termopares diferenciales, aislados eléctricamente de las paredes, relacionan térmicamente la funda con el bloque: el calor es transmitido en un sentido o en el otro por conducción.



La introducción de la célula experimental en el elemento flujométrico se realiza por un tubo introductor aislante que relaciona el bloque con la parte superior del calorimetro; la gran distancia que separa la célula de la entrada, permite minimizar los efectos parásitos de la temperatura exterior.

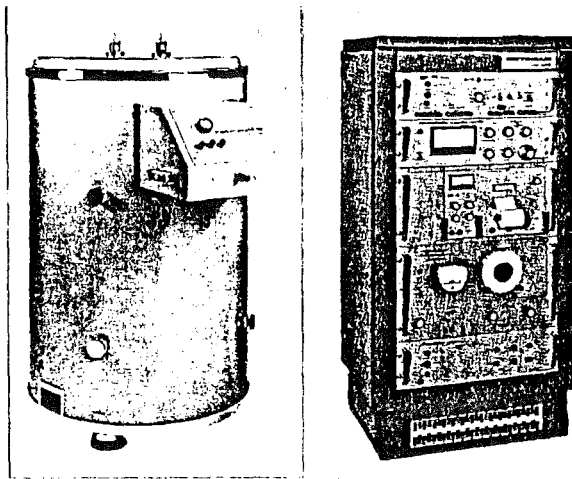


FIG.A.6.-Microcalorímetro y accesorios.

Veamos ahora las características de este equipo. Se trata de un microcalorímetro Calvet modelo Standard MS 70 que puede trabajar desde temperatura ambiente hasta 200°C

Las pilas flujométricas, están formadas por termopares de cromel-constantan y permiten trabajar con una cuarta parte, la mitad, o la totalidad de los termopares, lo cual supone una sensibilidad nominal de $15,45$ o $60 \mu\text{V}/\text{mW}$ respectivamente. En su conjunto la pila está formada por 496 termopares.

El regulador de temperatura RT 3000 modelo TA.b (100-200) asegura la estabilidad de la temperatura del termostato con una excelente precisión. La amplificación de las señales calorimétricas es realizada mediante el nanovoltímetro amplificador NV724 A. Esta amplificación es necesaria por el débil nivel eventual de las señales calorimétricas; la excelente estabilidad térmica del calorímetro permite así el estudio de potencias caloríficas muy débiles.

La integración de la señal, realizada mediante el integrador ITC, permite determinar la energía total puesta en juego durante un tiempo determinado; la señal calorimétrica es linealmente representativa de la potencia intercambiada, por lo que su valor integral representará la energía. La integración eléctrica de las señales asegura la precisión óptima y evita la determinación gráfica de las superficies de las curvas.

Para la calibración eléctrica del calorímetro por efecto Joule, se utiliza una fuente de alimentación EJP30, la cual también permite realizar el efecto Peltier.

Por último, para el registro de las señales calorimétricas, se utiliza su registro potenciométrico Servotrace, tipo PE 1.10.

Todo este conjunto experimental, proviene de la firma francesa SETARAM.

ANEXO B.- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

El equipo utilizado es un microanalizador térmico diferencial de la firma SETARAM modelo M-4.

Esta constituido por tres elementos: un conjunto de medida, un amplificador y un registro.

El conjunto de medida está formado a su vez por dos subelementos: una mesa de medida con la sonda, el soporte del horno, circuito de medida y circuito de condicionamiento de la atmosfera y una unidad de programación de temperatura.

El conjunto de medida va equipado con un horno de resistencia de Kanthal y una sonda semi-micro tipo GS de una capacidad de $25 \mu\text{l}$. La sonda está equipada de una cabeza de medida con tres termopares montados en el interior de una cámara en aleación noble refractaria. Los termopares estan constituidos por un porta-muestras en platino al cual están soldados por separado los hilos positivo y negativo; los hilos son de platínel (Au-Pd-Pt/Au-Pd).

El amplificador de la señal es un nanovoltímetro NV 724 que permite trabajar desde 1 hasta $1000 \mu\text{V}$ plena escala.

El registro tiene dos canales de medida, uno para la señal diferencial y otro para la temperatura de la cámara de medida.

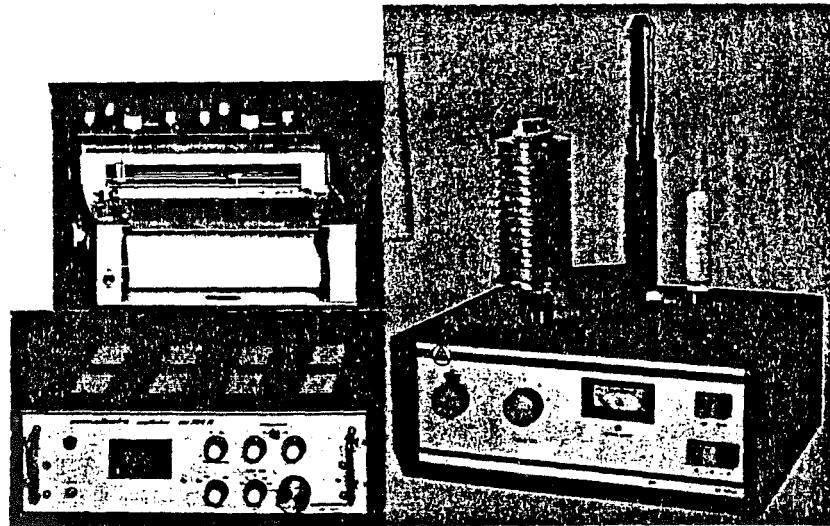
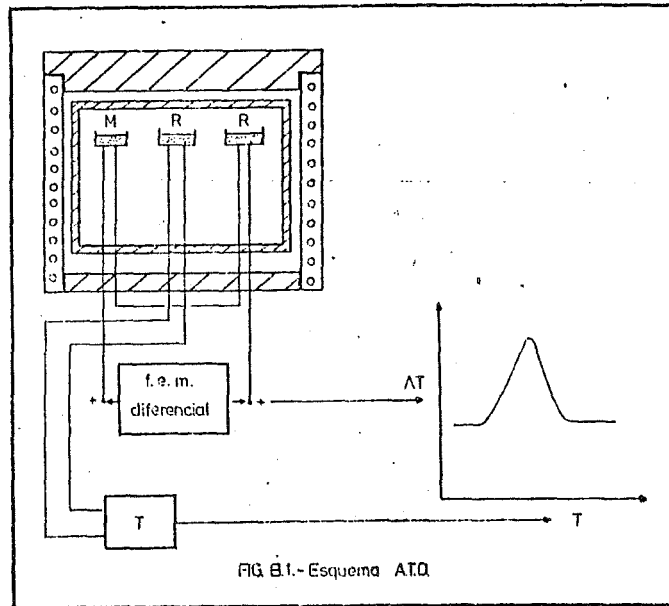


FIG. B.2.- μ ATD y accesorios.

CAPITULO XI : BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Mnyukh, Y.V. Struct. Chem. U.S.S.R., 1, 370, (1960).
- 2.- Kitaigorodskii, A.I., Mnyukh, Y.V. and Nechitailo, N.A. Soviet Physics Crystallography III, 3, 303, (1958).
- 3.- Bèdouin, J. Thèse 3^{em} Cycle. Bordeaux, (1971).
- 4.- Housty, J. Thèse d'etat. Bordeaux, (1966).
- 5.- Kitaigorodskii, A.I. Organic Chemical Crystallography. Consultants Bureau. New-York, pág. 14, (1961).
- 6.- Kitaigorodskii, A.I. Organic Chemical Crystallography. Consultants Bureau. New York, pág. 231, (1961).
- 7.- Chanh, N.B., Haget, Y. et Bèdouin, J. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 95, 281, (1972).
- 8.- Miasnikova, R.M. and Kitaigorodskii, A.I. Kristallografiya, 3, 160, (1958).
- 9.- Bechet, B. et Reinisch, L. Journal de Chimie Physique, 11-12, 1427, (1965).
- 10.- Fried, F. et Reinisch, L. Journal de Chimie Physique 11-12, 1587, (1966).
- 11.- Kitaigorodskii, A.I. Molecular Crystals and Molecules. Academic Press. New-York, pag. 94-105, (1973).
- 12.- Kitaigorodskii, A.I. Organic Chemical Crystallography. Consultants Bureau, New-York, pág. 222-240, (1961).

- 13.-Timmermans, J. Les solutions concentrées. Ed. Masson, Paris, (1936).
- 14.- Kraftchenko, V.M. and Pastachova, J.C. J.Chim. Ukr 24, 168, (1958).
- 15.- Chezeau, N. Thèse 3^{em} Cycle. Bordeaux, (1971).
- 16.- Chanh, N.B. et Haget, Y. Acta Cryst. B 38, 3400, (1972).
- 17.- Chanh, N.B., Haget, Y. et Meresse, A. Comunicación Decimo Congreso Internacional de Cristalografía. Amsterdam, (1975).
- 18.- Chanh, N.B. et Haget, Y. Comunicación personal.
- 19.- Perrin, M. Thèse d'etat. Lyon, (1974).
- 20.- Somsen, G., Coops, J. and Tolk, M.W. Rec. Trav. chim. 82, 231, (1968).
- 21.- Vasil'ev, V.P. and Lobanov, G.A. Russian Journal of Inorganic Chemistry 11, 4, 383, (1966).
- 22.- Oliveras, J., Torra, V. y Navarro, J. Comunicación Tercera Reunión de Calorimetría y ATD. Barcelona, (1977).
- 23.- Lange, E. and Monheim, J. Z. physik. Chem. A 150, 349, (1930).
- 24.- Borel, Deltheil et Huron. Probabilités Erreurs. Armand Colin, (1962).
- 25.- Artus, L. Tesina. Facultad de Físicas, Barcelona, (1978).
- 26.- Harmelin, M. Chimie Anal. 51, 321, (1969).
- 27.- Weast, R.C. edt. Handbook of chemistry and physics. CRC Press 54th edt. (1973-74).

- 28.-Grignard, V., Dupont, G. et Loquin, R. *Traité de chimie organique X*.
Masson et Cie. edit. Paris, (1947).
- 29.- Markley, K.S. *Fatty acids*. Intersciences Publishers Inc. New York, (1960).
- 30.- Cingolani, A. and Berschiesi, G. *Journal of Thermal Analysis* 6, 87, (1974).
- 31.- Berchiesi, G., Cingolani, A. and Leonesi, D. *Journal of Thermal Analysis*
6, 91 (1974).
- 32.- Gal, S., Meisel, T. and Erdey, L. *Journal of Thermal Analysis*, 1, 159,
(1969).
- 33.- Caspari, W.A. *J. Chem. Soc. London*, 3235, (1928).
- 34.- Housty, J. et Hospital, M. *Acta Cryst.* 20, 325, (1966).
- 35.- Dupre La Tour, F. *Le polymorphisme des acides gras*. Herman et Cie. edit.
Paris, (1936).
- 36.- Davies, M. and Jones, H. *Trans. Faraday Soc.* 55, 1329, (1959).
- 37.- Davies, M., Jones, M. and Thomas, G.H. *Trans Faraday Soc.* 55, 1100,
(1959).
- 38.- Davies, M. and Griffiths, D.M.L. *Trans. Faraday Soc.* 49, 1405, (1953).
- 39.- Housty, J. et Hospital, M. *Acta Cryst.* 21, 553, (1966).
- 40.- Davies, M. and Jones, J.I. *Trans. Faraday Soc.* 50, 1042, (1954).

- 41.- Davies, M. and Thomas, G.H. *Trans. Faraday Soc.* 56, 185, (1960).
- 42.- Houston, D.F. and Van Sandt, W.A. *Industrial and Engineering* 18, 9, 538, (1946).
- 43.- Mirsky, K.V. *Acta Cryst. A* 32, 199 (1976).
- 44.- Calvet, E. et Prat, H. *Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques.* Masson et Cie. Paris, (1956).
- 45.- Calvet, E. *Deuxieme semaine d'etudes superieures de la chimie thermodynamique et cinétique appliques.* Lyon, (1956).
- 46.- *Ecole d'ete de calorimetrie. Etalonnage en puissance et en energie.* Lyon, (1971).
- 47.- Paz Andrade, M.J., Lema, F. y Baluja, M.C. *Anales R.Soc. Española de Ffs. y Quim.* LXVI, 6, 527, (1970).
- 48.- Pierre, J. *Journées de Calorimetrie et ATD.* Rennes, (1974).
- 49.- Macqueron, J.L., Navarro, J. y Torra, V. *Journées de Calorimetrie et ATD.* Rennes, (1974).
- 50.- Gaune-Escard, M. et Bros, J.P. *Journées de Calorimetrie et ATD,* Rennes (1974).
- 51.- Bros, J.P. et Lefevre, M. *Bull. de la Soc. Chimique de France* 8, 2582, (1966).

- 52.- Prunier, C. et Coten, M. *Journal de Chimie Physique* 61, 9, 1271, (1967).
- 53.- Boivinot, R. et Calvet, E. *C.R.Acad, Sc.* 238, 1995, (1954).
- 54.- Rotschild. *Nature*, 182, 769, (1958).
- 55.- Cea-Cetama. *Journées de Calorimétrie et ATD, Rennes*, (1974).
- 56.- Calvet, E., Bros, J.P. et Prunier, C. *C.R. Acad. Sc.* 258, 170, (1964).
- 57.- Calvet, E. et Duquesne, R. *J.Chim. Phys.* 303, (1964).
- 58.- Calvet, E., Chovin, P., Moureu, H. et Tachoire, H. *J. Chim. Phys.* 593, (1960).
- 59.- Calvet, E. *Microcalorimétrie et Thermogenèse. Colloques Internationaux du C.N.R.S., n° 156. Marseille (1965). Editions du C.N.R.S., Paris (1967).*
- 60.- Rojas, E. *Tesis. Universidad de Barcelona*, (1971).
- 61.- Kubaschewski, O, *Journées de Calorimétrie et ATD. Grenoble. (1975).*

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

Leida esta Memoria el dia 16 de enero de 1979 en la Facultad de Geologia, ante el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE

[Signature]

VOCALES

C. I. Briceño

~~*[Signature]*~~ Liweh

Grado calificada de Distinta "cum laude"

Ant y Hajr

