

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament de Física i Enginyeria Nuclear

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

Autor: Josep Salud Puig

Barcelona, gener de 1999

ÍNDICE

<i>INTRODUCCIÓN</i>	1
---------------------------	---

I *CONSIDERACIONES GENERALES*

I.1. El cristal molecular.....	4
I.1.1. Características generales de los cristales plásticos.....	6
I.2. Estabilidad del cristal molecular.....	8
I.3. Aleaciones moleculares.....	10
I.4. Estabilidad de las aleaciones moleculares.....	12
I.4.1. Punto de vista termodinámico.....	12
I.4.2. Punto de vista cristalográfico.....	16
I.5. Correlación cristalográfico-termodinámica.....	24
I.5.1. Evidencias empíricas.....	24
I.5.2. Modelos teóricos.....	29
I.6. Diagramas de fase: tipos de isopolimorfismo.....	38
Referencias.....	41

PARTE A: TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y COMPONENTES PUROS

II *TÉCNICAS EXPERIMENTALES*

II.1. Purificación de los componentes de partida.....	45
II.2. Preparación de las aleaciones.....	46
II.3. Técnicas Experimentales.....	47
II.3.1. Técnicas difractométricas.....	47
II.3.1.1. Cámara de Guinier-Simon.....	48
II.3.1.2. Difractómetro Siemens D-500.....	50
II.3.1.3. Difractómetro INEL.....	51
II.3.1.4. Análisis de las medidas difractométricas.....	53
II.3.2. Técnicas calorimétricas.....	55

II.3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido.....	56
II.3.2.2. Calorimetría diferencial de barrido por modulación.....	58
II.3.2.3. Análisis de las medidas calorimétricas.....	59
Referencias.....	62

III COMPONENTES PUROS

III.1. Clasificación sistemática de los cristales plásticos derivados del neopentano.....	63
III.2. Serie I: $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_n$	65
III.2.1. 2,2-dimetil propano (I ₀)	65
III.2.2. 2,2-dimetil-1-propanol (I ₁)	65
III.2.3. 2,2-dimetil-1,2-propanodiol (I ₂)	69
III.2.4. 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanodiol (I ₃)	71
III.2.5. 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol (I ₄)	72
III.3. Serie II: $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{CNH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_n$	73
III.3.1. 2-amino-2-metilpropano (II ₀)	73
III.3.2. 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol (II ₂)	73
III.3.3. 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (II ₃)	74
III.4. Serie III: $(\text{CH}_3)_{3-n}(\text{CH}_2\text{OH})_n$	75
III.4.1. 2-metil-2-nitropropano (III ₀)	75
III.4.2. 2-metil-2-nitro-1-propanol (III ₁)	78
III.4.3. 2-metil-2-nitro-1,3-propanodiol (III ₂)	79
III.4.4. 2-hidroximetil-2-nitro-1,3-propanodiol (III ₃)	79
III.5. Serie IV: $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{CCOOH}(\text{CH}_2\text{OH})_n$	80
III.5.1. Ácido 2,2-dimetilpropanoico (IV ₀)	81
III.5.2. Ácido tris(hidroximetil)etanoico (IV ₃)	82
III.6. Análisis comparativo.....	82
Referencias.....	89

IV *ESTUDIO DE LA ANISOTROPÍA DE LAS INTERACCIONES
INTERMOLECULARES EN ALGUNOS COMPONENTES*

DERIVADOS DE I₀

IV.1. El tensor de dilatación térmica.....	92
IV.2. Análisis de datos.....	96
IV.3. La dilatación térmica en las fases ordenadas de algunos cristales moleculares derivados de I ₀	97
IV.3.1. I ₁	98
IV.3.2. I ₂	101
IV.3.3. III ₀	105
IV.3.4. IV ₀	107
IV.4. Análisis comparativo de la deformación térmica en las fases de baja temperatura de I ₁ , I ₂ , III ₀ y IV ₀	110
Referencias.....	114

PARTE B: DIAGRAMAS DE FASE EXPERIMENTALES

V *DIAGRAMAS DE FASE EXPERIMENTALES ENTRE COMONENITES*

ISOMORFOS EN SU FASE PLÁSTICA

V.1. Sistema I ₂ /I ₃	118
V.2. Sistema III ₀ /III ₁	122
V.2.1. Caracterización cristalográfica.....	122
V.2.2. Caracterización térmica.....	124
V.3. Sistema III ₀ /I ₁	129
V.3.1. Caracterización cristalográfica.....	129
V.3.2. Caracterización térmica.....	131
V.4. Sistema I ₁ /I ₂	136
V.4.1. Caracterización cristalográfica.....	136
V.4.2. Caracterización térmica.....	136
V.5. Sistema I ₁ /III ₁	145
V.5.1. Caracterización cristalográfica.....	145
V.5.2. Caracterización térmica.....	147

V.6. Las interacciones intermoleculares en las fases plásticas de las aleaciones.....	151
Referencias.....	155

VI *DIAGRAMAS DE FASE EXPERIMENTALES ENTRE COMPUESTOS NO ISOMORFOS EN SU FASE PLÁSTICA*

VI.1. Sistema II_2/I_3	156
VI.1.1. Caracterización cristalográfica.....	156
VI.1.2. Caracterización térmica.....	163
VI.2. Sistema II_2/I_2	167
VI.3. Las interacciones intermoleculares en las fases plásticas de las aleaciones.....	171
Referencias.....	173

PARTE C: ANÁLISIS TERMODINÁMICO

VII *ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE LOS SISTEMAS BINARIOS*

VII.1. Formulación termodinámica.....	176
VII.2. Análisis termodinámico.....	180
Referencias.....	188

VIII *ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE SISTEMAS QUE PRESENTAN ISOMORFISMO EN LA FASE PLÁSTICA*

VIII.1. Resultados del análisis termodinámico.....	189
VIII.2. Discusión de los resultados.....	192
VIII.2.1. Sistemas $\text{III}_0/\text{III}_1$, III_1/I_2 , III_1/I_3 y II_2/II_3	192
VIII.2.2. Sistemas I_1/III_1 y I_1/I_2	196
VIII.2.3. Sistema I_2/I_3	199
VIII.2.4. Sistema III_0/I_1	201
Referencias.....	204

IX ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE SISTEMAS QUE NO
PRESENTAN ISOMORFISMO EN LA FASE PLÁSTICA

IX.1. Resultados del análisis termodinámico.....	205
IX.2. Discusión de los resultados.....	212
IX.2.1. Sistemas I_2/II_3 , II_3/I_3 y II_3/L_4	213
IX.2.2. Sistema II_2/I_2	214
IX.2.3. Sistema II_2/I_3	215
Referencias.....	216

X ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL SISTEMA TETRABROMURO
DE CARBONO/ HEXACLOROETANO(CBr_4/C_2Cl_6)

X.1. Análisis termodinámico.....	219
X.1.1. Equilibrio $[C_1+L]$	219
X.1.2. Equilibrio $[C_F+L]$	223
X.1.3. Resultados del análisis termodinámico.....	224
Referencias.....	227

XI ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL SISTEMA
NEOPENTANO/TETRACLORURO DE CARBONO(I_0/CCl_4)

XI.1. Información experimental.....	230
XI.1.1. Componentes puros.....	230
XI.1.2. Diagrama de fases y funciones termodinámicas de exceso.....	231
XI.2. Análisis termodinámico.....	235
XI.2.1. Equilibrio $[F+L]$	236
XI.2.2. Equilibrio $[R+L]$	237
XI.3. Resultados.....	238
XI.3.1. Funciones termodinámicas de exceso de las fases ODIC.....	238
XI.3.2. Cálculo del diagrama de fases.....	241
Referencias.....	244

PARTE D: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

<i>XII DESCRIPCIÓN TERMODINÁMICA GLOBAL DE LAS FASES PLÁSTICAS DE SISTEMAS BINARIOS CUYOS COMPONENTES SON DERIVADOS DEL NEOPENTANO</i>	
XII.1. Teoría de compensación entalpía-entropía.....	248
XII.2. Análisis de datos y metodología.....	250
XII.3. Resultados y discusión.....	253
XII.3.1. La temperatura de compensación uniforme.....	253
XII.3.2. Correlaciones termodinámicas y exotermodinámicas.....	255
XII.3.2.1. Modelo UBP.....	255
XII.3.2.2. Compensación entalpía-volumen.....	259
XII.3.2.3. Coeficiente de empaquetamiento.....	261
XII.3.3. Puentes de hidrógeno.....	268
XII.3.4. Análisis global.....	271
Referencias.....	274
 <i>XIII CONCLUSIONES</i>	 276
 ANEXO I.....	 279
ANEXO II.....	281
ANEXO III.....	284

AGRAÏMENTS/REMERCIEMENTS/AGRADECIMIENTOS

La culminació d'aquest treball ha estat possible gràcies a la col·laboració i ajut que he rebut de les persones que a continuació esmento.

Al Dr. David Orencio López, del Departament de Física i Enginyeria Nuclear de la Universitat Politècnica de Catalunya, qui n'ha estat el director. Aquesta tasca li ha significat temps de dedicació, tant des del punt de vista de planificació, com experimental. La seva aportació ha estat fonamental per a la realització del treball.

Al Dr. Josep Lluís Tamarit, del Departament de Física i Enginyeria Nuclear de la Universitat Politècnica de Catalunya, co-director del treball, per les valuoses aportacions que hi ha fet, tant en el que fa referència a les discussions dels resultats experimentals com en els conceptes teòrics.

A la Dra. María Del Barrio, del Departament de Física i Enginyeria Nuclear de la Universidad Politècnica de Catalunya, agrair-te l'ajut que m'has proporcionat, fonamentalment en la part experimental del treball.

Au Professeur Harry A.J. Oonk, du Group de Pétrologie de la Faculté des Sciences de la Terre de l'Université d'Utrecht, je dois vous remercier vos très intéressants apports aux chapitres dédiés à l'analyse thermodynamique et à la description thermodynamique globale, votre travail de rapporteur et votre acceptation de présider le jury de ce travail.

Au Professeur René Céolin, de la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de l'Université de Paris V, je vous reconnais la déférence que vous avez eu avec moi pour avoir dédié part de votre précieux temps à examiner avec attention ce mémoire en tant que rapporteur. Je vous remercie aussi votre participation au jury.

À Mme. Yvette Haget, du Laboratoire de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne de l'Université de Bordeaux I, pour m'avoir permis la réalisation de mesures, avec la Chambre Guinier-Simon, qui m'ont aidé à l'établissement définitif du diagramme de phases du système II_2/I_3 ; je vous en remercie.

A Xavier Alcobé i Pep Bassas, dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, agrair-vos l'haver-me permés la realització de gran part de les mesures de difracció en el vostre laboratori, així com pel temps que heu dedicat a les mateixes.

A Raul López, autor material del programa WINIFIT, agrair-te les profitoses discussions que hem tingut sobre el càlcul d'alguns diagrames de fase amb el teu programa.

À Philippe Negrier, du Laboratoire de Physique Moléculaire Optique et Hetzienne de l'Université de Bordeaux I, je te remercie toute ta disposition à l'heure d'effectuer les manipulations avec la Chambre Guinier-Simon, pendant mon séjour à Bordeaux.

A los doctores José Luís Serrano, del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza, Miguel Ángel Pérez-Jubindo, del Departamento Física Aplicada II de la Universidad del País Vasco y Rossend Rey, del Departamento de Física i Enginyeria Nuclear de la Universidad Politècnica de Catalunya, agradecerles la amabilidad que han tenido en acceder a formar parte del tribunal que ha de juzgar este trabajo.

À Mme. Denise Mondieig, du Laboratoire de Physique Moléculaire Optique et Hetzienne de l'Université de Bordeaux I, je tiens a vous remercier votre participation au jury.

A Luís Carlos Pardo i Sied Mohamed el Bachir, del Grup d'Aliatges Moleculars del Departament de Física i Enginyeria Nuclear de la Universitat Politècnica de Catalunya agrair-vos la vostra predisposició a la realització d'aquest treball i l'haver suportat les molèsties que això us hagi pogut ocasionar.

A tots els meus companys de la Secció de Física Aplicada del Departament de Física i Enginyeria Nuclear de la Universitat Politècnica de Catalunya, per haver-me permés la realització d'aquest treball amb els medis materials disponibles a la Secció.

A tots els membres del REALM, pel seu acolliment.

INTRODUCCIÓN

La realización de la presente memoria forma parte de una dilatada actividad investigadora que, desde hace más de una década, viene desarrollándose, sobre materiales orgánicos, en el seno de la denominada Red Europea de Aleaciones Moleculares (REALM), integrada por grupos de investigadores del Laboratorio de Physique Moleculaire Optique et Hetzienne de la Universidad de Bordeaux I, el Grupo de Petrología de la Universidad de Utrecht, el Grupo de Aliatges Moleculars del Departamento de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la Universidad de Barcelona y por el grupo de Aliatges Moleculars del Departamento de Física i Enginyeria Nuclear de la Universidad Politècnica de Catalunya. Dicha actividad se centra en dos aspectos complementarios: el fundamental y el aplicado.

Por lo que al primero de ellos se refiere, que es dentro del cual se ha realizado este trabajo, se trata de la elaboración y caracterización de aleaciones moleculares entre dos o más materiales orgánicos, así como el establecimiento de los criterios con los que se pueda prever la formación y estabilidad de dichas aleaciones en todo el rango de concentraciones, o lo que es lo mismo, fijar los criterios con los que se pueda predeterminar cuándo dichos materiales formarán soluciones sólidas en cualquiera que sea la proporción en que se mezclen (sincristalización).

Es preciso recalcar que la utilización del término aleación, en el contexto de las mezclas entre este tipo de materiales, se utiliza a imagen y semejanza de los materiales metálicos, puesto que muchos de los conceptos propios de las mezclas entre metales son extensibles a las que aquí se van a tratar, con la salvedad de que ahora las entidades básicas de la solución no son los átomos, sino las moléculas (de ahí la denominación de aleaciones moleculares).

Désde el punto de vista aplicado, este tipo de materiales y sus aleaciones tienen utilidad en el almacenamiento de energía por calor latente y protección térmica. En este sentido, son importantes aspectos tales como la búsqueda de aleaciones que tengan entalpía de cambio de fase en un determinado dominio de temperaturas (ventana térmica) o que puedan conducir a respuestas posibles a diferentes niveles de temperatura.

El Grupo de Aliatges Moleculars del Departamento de Física i Enginyeria Nuclear de la Universidad Politècnica de Catalunya inició su andadura con el estudio de la sincristalización binaria entre diversos materiales derivados del neopentano, que se caracterizan por estar constituidos por moléculas de forma quasi esférica y por presentar

una o más transiciones de fase previas a su fusión. Dichas transiciones están relacionadas con la pérdida de algún tipo de orden respecto al estado sólido anisótropo, en el cual las moléculas están dispuestas en un esquema tridimensional bien definido que se repite periódicamente y al que se denomina red cristalina. Es precisamente esta periodicidad la responsable de que la posición y orientación de cada molécula estén fijadas respecto a las de sus moléculas vecinas en la red. Todo ello confiere al material una estructura molecular altamente ordenada que se va desordenando a medida que su temperatura aumenta.

Las moléculas de forma globular o pseudo-globular fueron las primeras en las que se observó que el primer tipo de orden que se pierde es el orientacional, entendiendo que éste está asociado a la posibilidad de reorientación de las mismas por rotación o cambio de orientación en los lugares que ocupan en la red cristalina. En tales condiciones, se dice que el material está en una fase cristalina orientacionalmente desordenada o fase ODIC (Orientationally Disordered Crystal) y se denominan cristales plásticos a los materiales que presentan dichas fases.

Los materiales moleculares objeto de estudio en este trabajo son derivados del neopentano ($C(CH_3)_4$) obtenidos al sustituir sus grupos metilo ($-CH_3$) por grupos hidroximetilo ($-CH_2OH$), nitro ($-NO_2$), amina ($-NH_2$) y carboxilo ($-COOH$), todos los cuales presentan, cuando se calientan desde baja temperatura, y previamente a su fase ODIC, como mínimo otra fase (denominada fase sólida cristalina). Debido a que estas fases sólidas cristalinas son de baja simetría y bastante diferentes entre este tipo de compuestos, el estudio formal de la sincristalización se ha centrado en la fase ODIC, aunque la información experimental necesaria para determinarla se ha extendido también a estas fases sólidas.

La determinación experimental de los diagramas de fase binarios, en el equilibrio, entre estas sustancias, junto con el establecimiento de su compatibilidad termodinámica, ha sido la forma mediante la que se ha efectuado el estudio de su sincristalización. Para la determinación de los diagramas de fase experimentales es necesaria la caracterización cristalográfica y térmica de sus aleaciones, mientras que su compatibilidad termodinámica se lleva a cabo mediante el análisis termodinámico.

Dicho análisis permite dar una visión global del comportamiento termodinámico de las aleaciones moleculares así como su comparación con los resultados obtenidos en el caso de otras aleaciones de este tipo realizadas con otros componentes (cristales plásticos o

no) y puede aportar valiosa información sobre la naturaleza de las interacciones intermoleculares.

Para la consecución de estos objetivos, el presente trabajo se ha nutrido de toda la información experimental sobre diagramas de fase entre materiales derivados del neopentano generados por el Grupo, al mismo tiempo que aporta nuevos diagramas de fase binarios entre los mismos.

La presentación del trabajo se ha realizado en cinco bloques. El primero es un capítulo que está dedicado al establecimiento de los conceptos más importantes relativos a las aleaciones moleculares, desde el punto de vista termodinámico y cristalográfico, así como los aspectos generales acerca de los diagramas de fase binarios.

El segundo bloque versa sobre las técnicas experimentales y las características conocidas relativas a los materiales utilizados. Consta de tres capítulos: uno dedicado a la descripción de las técnicas experimentales, así como la metodología seguida en el análisis de los datos experimentales, otro en el que se presentan las características térmicas y estructurales de los materiales y un tercero en el que se realiza un estudio de las interacciones intermoleculares en algunos de estos compuestos.

El tercer bloque consta de dos capítulos y se refiere a la presentación de los datos experimentales, térmicos y cristalográficos, de las aleaciones preparadas sobre los sistemas binarios estudiados y los diagramas de fase obtenidos en base a estas medidas. En el primero de estos capítulos se tratan cinco diagramas de fase entre componentes o materiales en cuya fase ODIC son miscibles en todas proporciones (*miscibilidad total* en dicha fase) y en el otro, dos diagramas de fase entre materiales cuyas fases ODIC no son miscibles en todas las proporciones (*miscibilidad parcial* en esta fase ODIC).

El cuarto bloque ocupa los cinco siguientes capítulos y trata del análisis termodinámico de los diagramas de fase experimentales. El primero de ellos introduce los conceptos básicos y la metodología empleada para efectuar dicho análisis, mientras que en los otros cuatro se aplica el análisis a diversos diagramas de fase: dos a los diagramas cuyos componentes son derivados del neopentano con miscibilidad total y con miscibilidad parcial en dicha fase, respectivamente, y dos a sendos diagramas de fase cuya determinación experimental no se ha realizado en el seno del Grupo, pero cuyos resultados permiten una mayor generalidad de las conclusiones obtenidas.

El último bloque está dedicado a la discusión de los resultados y a la exposición de las conclusiones obtenidas en la realización de la presente memoria.