

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Departament de Física i Enginyeria Nuclear

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

Autor: Josep Salud Puig

Barcelona, gener de 1999

CAPÍTULO VI

DIAGRAMAS DE FASE EXPERIMENTALES ENTRE COMPUESTOS NO ISOMORFOS EN SU FASE ORIENTACIONALMENTE DESORDENADA

Los diagramas de fase entre componentes cuyas fases orientacionalmente desordenadas son no isomorfas son más complejos y de más difícil elaboración desde el punto de vista experimental. En la presente memoria se presentan dos diagramas de este tipo: Π_2/I_3 y Π_2/I_2 . Uno de ellos ha sido realizado íntegramente y el otro es una modificación del anteriormente publicado, habiéndose mejorado sensiblemente la pureza de los compuestos puros. A continuación se exponen los resultados obtenidos en cada caso y se dedicará la última parte de este capítulo a un estudio del papel que juegan las interacciones intermoleculares en las fases plásticas de las aleaciones de todos estos sistemas binarios.

VI.1. Sistema Π_2/I_3

Este sistema ha sido establecido en un rango de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y la de la fase líquida.

VI.1.1. Caracterización cristalográfica

En la caracterización cristalográfica de las aleaciones moleculares de este sistema se han realizado dos tipos de experimentos: difracción con variación continua de la temperatura y difracción en régimen isoterma varias temperaturas. La complementariedad de ambos ha permitido disponer de información sobre los diferentes dominios fásicos que ha conducido, juntamente con la caracterización térmica, a la construcción completa del diagrama de fases.

El primer tipo de difracción, realizada mediante la cámara de Guinier-Simon, ha aportado valiosa información respecto a los dominios de fase existentes en función de la

temperatura. En la Figura VI.1 se muestran los clichés Guinier-Simon correspondientes a las aleaciones cuya fracción molar de I_3 es $X = 0.4$ y $X = 0.55$, junto con los pertenecientes a los componentes II_2 y I_3 .

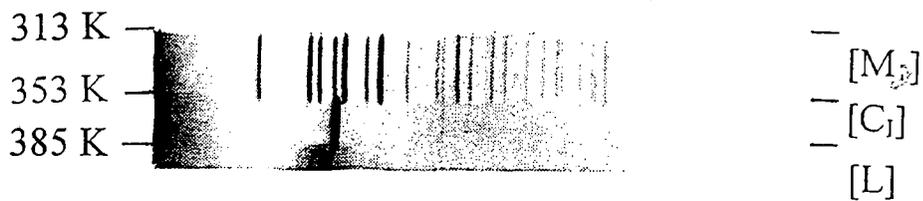
Para la concentración $X = 0.4$ se ha obtenido la siguiente secuencia evolutiva de dominios fásicos:

- * Coexistencia de un dominio bifásico $[M + Q]$ hasta 321 K, temperatura a la que desaparecen las reflexiones propias de la fase tetragonal y aparecen las de la fase cúbica $[C_I]$, dando lugar a un nuevo dominio bifásico $[M + C_I]$, que se extiende hasta la temperatura de 330 K.
- * A 330 K desaparecen las reflexiones pertenecientes a la red monoclinica, con lo que la muestra queda en un dominio monofásico $[C_I]$.

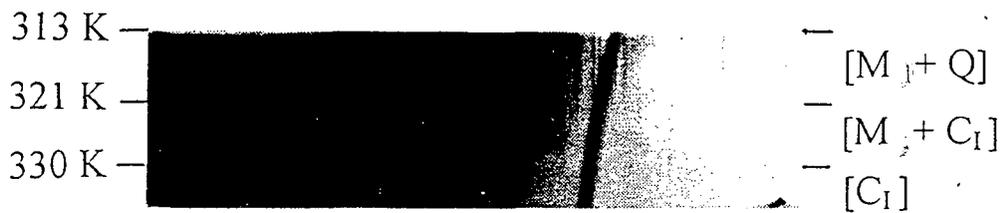
Respecto a la concentración $X = 0.55$ la secuencia de dominios encontrada en el rango de temperatura estudiado ha sido:

- * Presencia de un dominio bifásico $[M + Q]$ hasta 321 K, aproximadamente.
- * En torno a 321 K, desaparecen las reflexiones de la fase monoclinica y aparecen las de la fase cúbica $[C_I]$, quedando la muestra en un dominio bifásico $[Q + C_I]$.
- * Entre 326 K y 328 K desaparecen las reflexiones relativas a la fase cúbica $[C_I]$ y aparecen las de la fase cúbica $[C_F]$, por lo que ahora la muestra se encontrará en un dominio bifásico $[Q + C_F]$, que perdura hasta 343 K, aproximadamente.

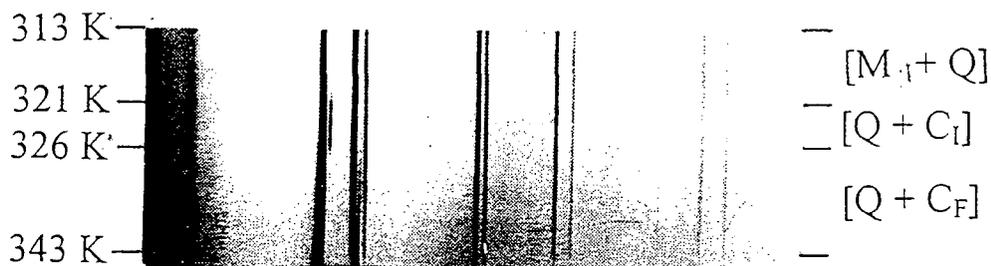
Esta última temperatura es demasiado elevada si se la compara con la que se detecta mediante el análisis térmico. Una posible explicación a este hecho se puede encontrar en la preparación de la muestra en el tubo de Lindemann. Si al llenar este tubo queda algún espacio vacío, ello podría provocar un cambio en la concentración de la muestra a analizar, pues al ser sensiblemente diferentes las presiones de vapor de II_2 y I_3 (72.77 Pa y 11.10 Pa, respectivamente, según van Braak et al. (1), la medida podría haberse realizado sobre una muestra de concentración superior. Por este mismo motivo no ha sido posible tener datos fiables respecto a la transición de la fase cúbica a la fase líquida, pues a medida que la temperatura aumenta la sublimación se hace más intensa.



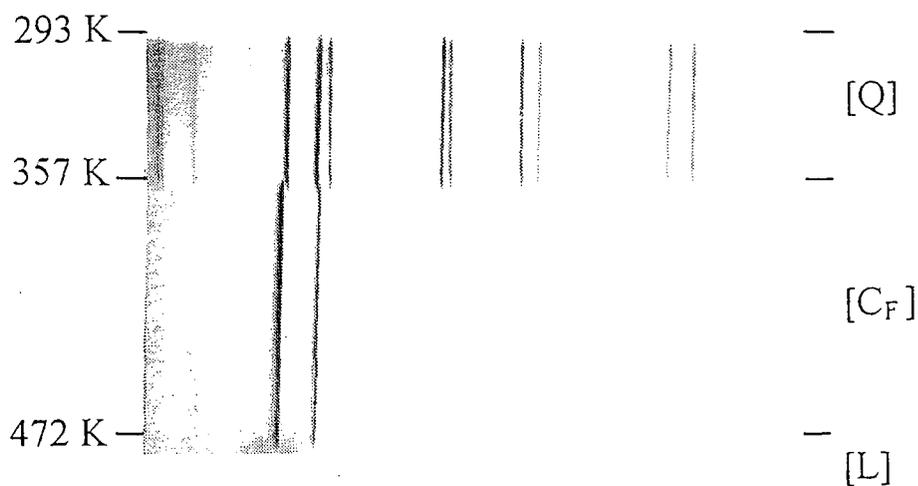
X = 0(AMP)



X = 0.40



X = 0.55



X = 1(PG)

Figura VI.1. Clichés Guinier-Simon correspondientes a los componentes puros Π_2 y I_3 y a las aleaciones del sistema Π_2/I_3 cuya fracción molar de I_3 es 0.4 y 0.55.

Los resultados de las medidas realizadas mediante la cámara de Guinier-Simon permiten establecer, por tanto, la existencia de dos invariantes eutéctoides $[M + Q + C_I]$ y $[Q + C_I + C_F]$, muy próximos en temperatura: a 322K y 328 K, respectivamente. Debido al pequeño rango en temperatura de estos invariantes, se han utilizado velocidades de calentamiento muy bajas (del orden de $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$).

La técnica de difracción de rayos X en régimen isoterma se ha llevado a cabo con el difractómetro SIEMENS D-500 y su utilización ha tenido como finalidad, por una parte, la confirmación de la existencia de los dos invariantes eutéctoides próximos en temperatura y, por otra, la determinación de los límites de los dominios bifásicos $[M + Q]$ y $[C_I + C_F]$.

Por lo que a la primera de ellas se refiere, se han realizado medidas sobre muestras de diferentes concentraciones a diferentes temperaturas. De ellas, las más significativas son las referentes a la concentración $X = 0.8$, cuyos difractogramas, a las temperaturas de 313 K, 324 K, 333 K y 363 K, se muestran en la Figura VI.2. A partir de ellos se observa que en cada una de estas temperaturas los dominios fásicos presentes son: $[M + Q]$, $[Q + C_I]$, $[Q + C_F]$ y $[C_F]$, respectivamente.

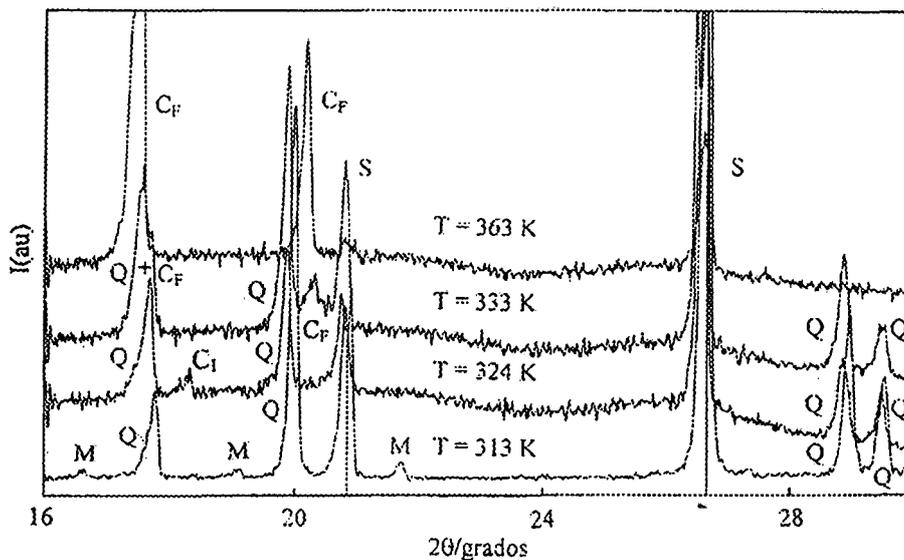


Figura VI.2. Difractogramas correspondientes a la concentración $X = 0.8$ del sistema Π_2/I_3 , a las temperaturas de 313 K, 324 K, 333K y 363 K. Los picos de las fases monoclinica, tetragonal y cúbica centrada en las caras, y del patrón interno utilizado, se denominan con los símbolos M, Q, C_F y S, respectivamente.

La delimitación de los dominios bifásicos $[M + Q]$ y $[C_I + C_F]$ se ha realizado estableciendo, a una temperatura dada, los límites de solubilidad de las fases $[M]$ y $[Q]$, por un lado, y $[C_I]$ y $[C_F]$, por otro, mediante la evolución, con la concentración, de sus reflexiones más intensas. Por lo que hace referencia al dominio $[M + Q]$, en la Figura VI.3 se muestra esta evolución para las reflexiones (101) de la red monoclinica y (002) de la tetragonal a 313 K. De las mismas se deduce que las soluciones límite correspondientes al dominio bifásico $[M + Q]$ son $(\Pi_2)_{0.91}(\text{I}_3)_{0.09}$, ($S_A(313\text{K}) = 0.09$), y $(\Pi_2)_{0.06}(\text{I}_3)_{0.94}$, ($S_B(313\text{K}) = 0.94$). En la Tabla VI.1 se especifican los valores de los parámetros de red obtenidos para el sistema Π_2/I_3 a la temperatura de 313 K.

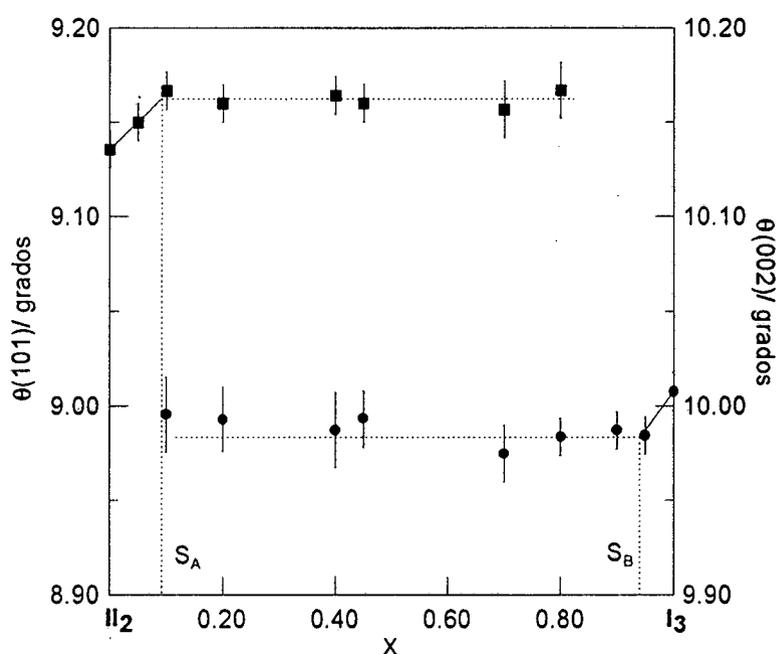


Figura VI.3. Ángulos de Bragg θ ($^{\circ}$) en función de la concentración X para las reflexiones (101) (■) de la red monoclinica y (002) de la tetragonal (●) para el sistema Π_2/I_3 , a la temperatura de 313 K.

La amplitud en concentración para el dominio bifásico $[C_I + C_F]$ se ha obtenido estudiando la evolución, con la temperatura, de las reflexiones (110) de la red cúbica $[C_F]$ y (111) de la red cúbica $[C_I]$ a 363 K. Los valores de los ángulos de Bragg de dichas reflexiones, junto con los del parámetro y del volumen molecular disponible por celda cristalina unidad se expresan en la Tabla VI.2, mientras que sus representaciones gráficas en función de la

fracción molar de I_3 se muestran en las Figuras VI.4, VI.5 y VI.6, respectivamente. A dicha temperatura, las soluciones límite obtenidas han sido $(II_2)_{0.56}(I_3)_{0.44}$, S_A (363 K) = 0.44, y $(II_2)_{0.46}(I_3)_{0.54}$, S_B (363 K) = 0.54.

X	Red	Parámetros			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
0 (II_2)	M	8.629(2)	11.055(4)	6.149(4)	93.70(3)
0.05	M	8.634(3)	11.088(4)	6.120(3)	93.60(2)
S_A	M	8.633(4)	11.080(5)	6.112(3)	93.61(2)
S_B	Q	6.048(2)		8.888(4)	
0.95	Q	6.048(2)		8.885(4)	
1 (I_3)	Q	6.055(2)		8.880(2)	

Tabla VI.1. Parámetros de red del sistema II_2/I_3 a 313 K.

X	Red	a(Å)	V/Z(Å ³)
0(II_2)	[C _I]	6.779 (9)	155.6(6)
0.1	[C _I]	6.809(11)	157.8(5)
0.2	[C _I]	6.840(8)	160.0(6)
0.3	[C _I]	6.846(7)	160.4(5)
0.4	[C _I]	6.876(8)	162.6(5)
S_A	[C _I]	6.901(9)	164.3(6)
S_B	[C _F]	8.750(11)	167.5(6)
0.55	[C _F]	8.760(10)	168.1(6)
0.60	[C _F]	8.782(10)	169.3(6)
0.70	[C _F]	8.800(11)	170.4(6)
0.80	[C _F]	8.823(11)	171.7(6)
0.90	[C _F]	8.837(10)	172.5(6)
1 (I_3)	[C _F]	8.876(10)	174.8(6)

Tabla VI.2. Valores del parámetro de red y del volumen molecular disponible por celda unidad para el sistema II_2/I_3 a 363 K.

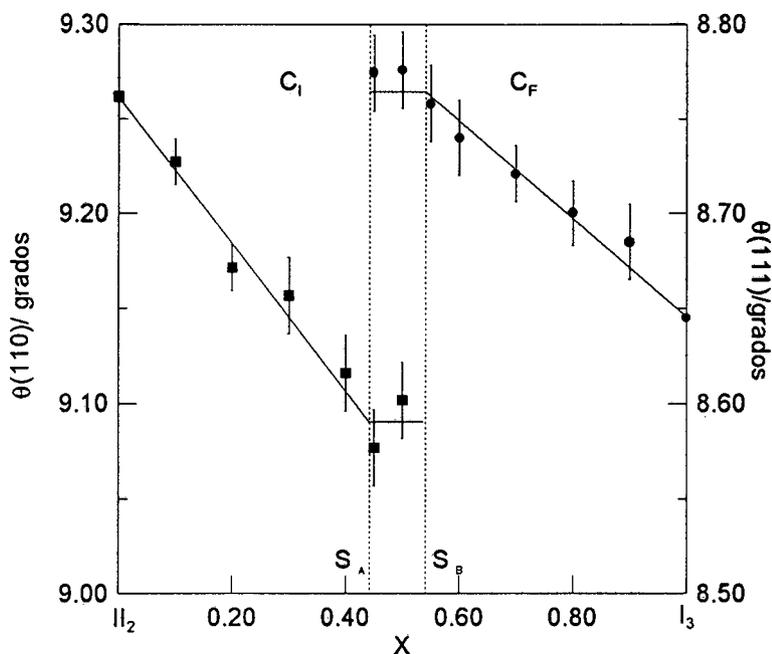


Figura VI.4. Ángulos de Bragg (110) (■), correspondientes a la red cúbica [C_1], y (111) correspondientes a la red cúbica [C_F] (●), para el sistema II_2/I_3 a 363 K.

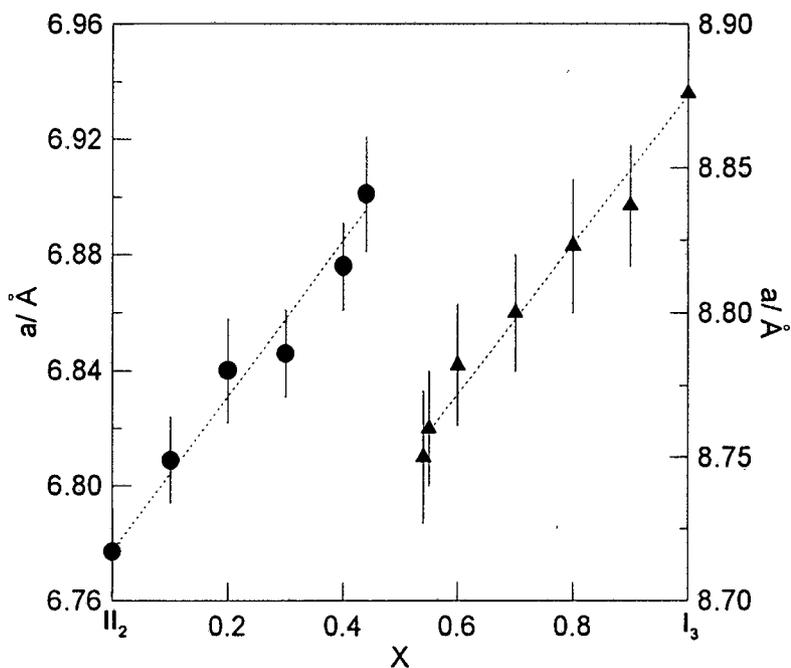


Figura VI.5. Evolución del parámetro correspondiente a la red cúbica [C_1] (●), eje vertical izquierdo) y a la red cúbica [C_F] (▲), (eje vertical derecho) para el sistema II_2/I_3 a 363 K.

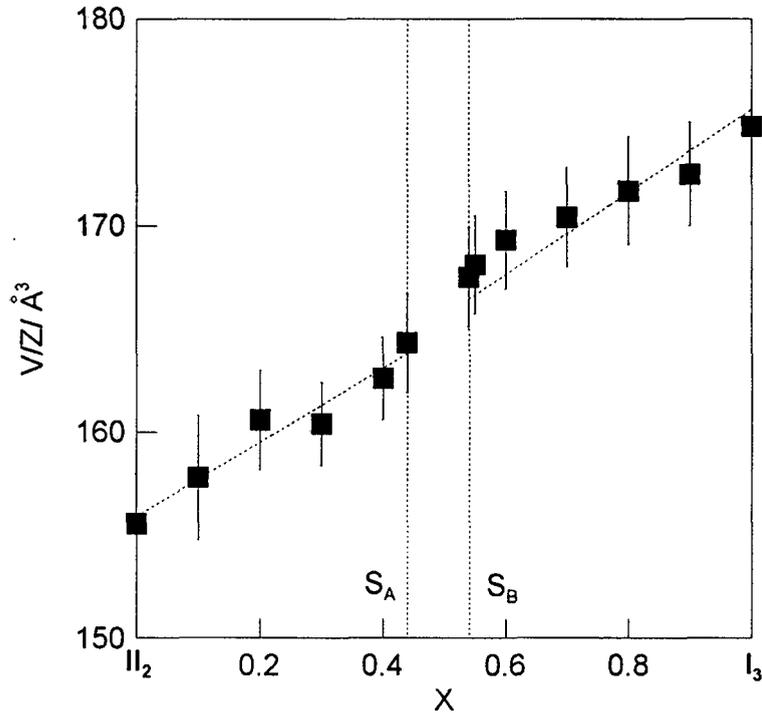


Figura VI.6. Evolución del volumen molar disponible por celda cristalina unidad para el sistema I_2/I_3 a 363 K.

V.1.2. Caracterización térmica

Las temperaturas correspondientes a los diversos efectos térmicos aparecidos en los termogramas obtenidos con el calorímetro PERKIN ELMER DSC-7 se muestran en la Tabla VI.3. De la conjunción de estas medidas con las de difracción se ha asignado al invariante eutectoide inferior la temperatura de 323.3 ± 1.5 K y al invariante eutectoide superior la temperatura de 330.5 ± 2 K.

Por otra parte, el dominio bifásico existente entre las fases orientacionalmente desordenadas de ambos componentes (como consecuencia de no ser isomorfas) indica que ha de existir otro invariante asociado a la transición de dichas fases a la fase líquida. Las medidas térmicas realizadas han puesto de manifiesto su carácter peritético, habiéndosele asignado una temperatura de 413.6 ± 2.0 K. En la Tabla VI.4 se especifican los dominios en concentración de todos estos invariantes, así como la ubicación de sus puntos eutectoides y peritético.

X	T _{si} (K)	T _{eui} (K)	T _{eus} (K)	T _{ss} (K)	T _{pe} (K)	T _s (K)	T _l (K)
0(II ₂)	353.5±0.8					384.9±0.8	
0.05	340.9±2.1			351.3±3		388.0±1.5	388.0±1.5
0.1		324.4±1.5		347.7±3		391.5±1.5	392.5±1.5
0.2		323.9±1.5		344.6±3		398.6±1.5	399.7±1.5
0.3		323.1±1.5		340.1±3		402.6±1.5	407.7±1.5
0.4		323.6±1.5		334.7±3	413.7±2	409.9±1.5	413.7±1.5
0.45		323.2±1.5	329.9±2		413.5±2	412.0±1.5	418.8±1.5
0.5		323.2±1.5	331.1±2		413.2±2		424.3±1.5
0.55		323.4±1.5		332.4±3			429.1±1.5
0.6		322.2±1.5		334.5±3		426.4±1.5	434.2±1.5
0.7		323.2±1.5		345.6±3		437.2±1.5	443.1±1.5
0.8		232.6±1.5		349.8±3		450.3±1.5	455.6±1.5
0.9		323.1±1.5		352.0±3		461.3±1.5	464.3±1.5
0.95	342.8±2.1			353.4±3		467.9±1.5	470.2±1.5
1(I ₃)	356.7±0.8					474.4±0.8	

Tabla VI.3. Temperaturas características de la transición de la fase sólida a la fase plástica y de la fase plástica a la fase líquida para el sistema II₂/I₃, en donde: T_{si} es la temperatura del solvus inferior [M] → [M + C_I], para 0 ≤ X ≤ 0.05 y 0.95 ≤ X ≤ 1; T_{eui}, la temperatura correspondiente al invariante eutectoide inferior [M + C_I + Q]; T_{eus}, la temperatura del invariante eutectoide superior [Q + C_I + C_F]; T_{pe}, la temperatura del invariante peritético [C_I + C_F + L]; T_s, la temperatura del solidus y T_l la temperatura del liquidus.

Las variaciones de entalpía asociadas a la fusión de las diversas aleaciones estudiadas se exponen en la Tabla VI.5 y su evolución con la fracción molar de I₃, para cada uno de los dominios [C_I] y [C_F], se muestran en la Figura VI.7.

Finalmente, la combinación de todas las medidas realizadas ha permitido establecer, para el sistema II₂/I₃, el diagrama de fases experimental mostrado en la Figura VI.8, desde 300 K hasta su fase líquida.

Invariante	X (fracción molar de I ₃)			Temperatura (K)
	X _M	X _N	X _P	
Eutectoide inf.	0.09	0.43	0.92	323.3±1.5
Eutectoide sup.	0.44	0.53	0.93	330.5±2
Peritético	0.40	0.47	0.57	413.6±2

Tabla VI.4. Temperaturas y concentraciones características de los invariantes presentados por el sistema II₂/I₂.

X	ΔH _f (kJ·mol ⁻¹)
0(II ₂)	2.80±0.0
0.05	2.78±0.14
0.1	2.85±0.14
0.2	2.93±0.15
0.3	2.87±0.23
0.4	3.15±0.23
0.6	3.27±0.50
0.7	3.65±0.40
0.8	4.23±0.21
0.9	4.43±0.22
0.95	4.53±0.22
1(I ₃)	4.72±0.12

Tabla VI.5. Variaciones de entalpía obtenidas para la fusión de la fase C_I (0≤X≤0.4) y C_F (0.6≤X≤1), en función de la concentración molar de I₃, para el sistema II₂/I₃.

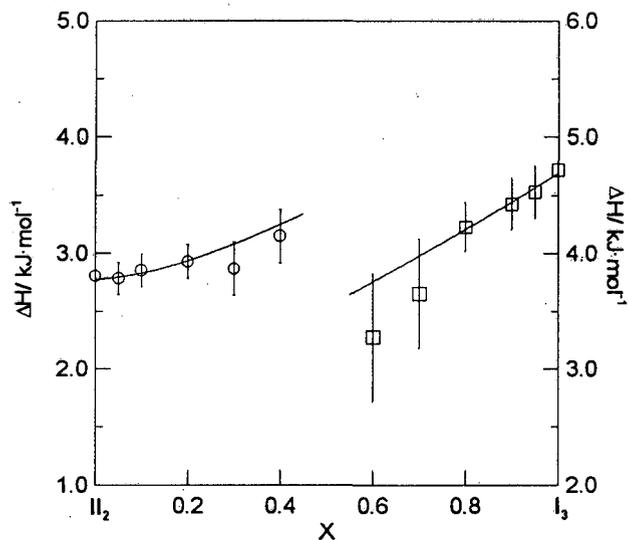


Figura VI.7. Entalpías de fusión para las aleaciones moleculares del sistema I_2/I_3 cuya red cristalina en la fase orientacionalmente desordenada es cúbica $[\text{C}_1]$, (o), y cúbica $[\text{C}_F]$, (\square), en función de la concentración molar X de I_3 .

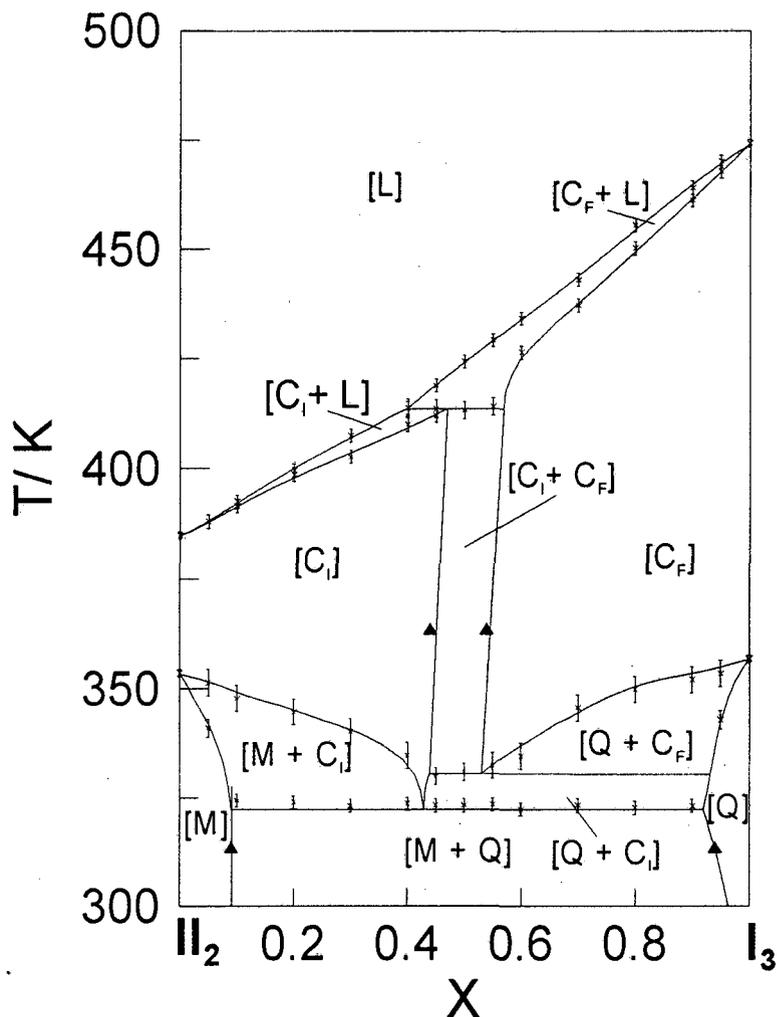


Figura VI.8. Diagrama de fases experimental correspondiente al sistema I_2/I_3 . Los símbolos \blacktriangle se refieren a medidas de difracción realizadas a 313 K y a 363 K.

VI.2. Sistema I_2/I_2

El diagrama de fases perteneciente a este sistema ha sido objeto de estudio por parte de Barrio et al. (2) y Chandra et al. (3) pero, al igual que en el caso del sistema I_2/I_3 del capítulo anterior, la existencia de incompatibilidades termodinámicas puestas de manifiesto mediante el análisis termodinámico ha conducido a su replanteamiento, mediante la utilización de componentes de partida bien purificados.

Las medidas de difracción en polvo, realizadas con muestras de algunas aleaciones, han proporcionado resultados acordes con los obtenidos por Barrio et al (2), por lo que no se volverán a tratar en esta memoria.

En cambio, la mejora de la pureza de los componentes ha ocasionado modificaciones en el diagrama de fases experimental. A continuación se exponen los resultados del análisis térmico que conducirán al “nuevo” diagrama de fases.

Las medidas térmicas realizadas sobre las diversas aleaciones preparadas se han llevado a cabo con el calorímetro PERKIN ELMER DSC-7. En la Tabla VI.6 se detallan los valores obtenidos de su entalpía de fusión y en la Figura VI.9 se representan gráficamente dichos valores en función de la fracción molar de I_2 .

Las medidas de las temperaturas asociadas a las diversas transiciones experimentadas por las aleaciones se muestran en la Tabla VI.7 y en la Figura VI.10 se muestra el diagrama de fases experimental obtenido (trazo continuo), junto con el obtenido por Barrio et al. (2).

De la comparación de ambos diagramas se deducen las siguientes consideraciones:

- Respecto a las transiciones previas a la fusión, sus temperaturas características son las mismas que las publicadas por Barrio et al. (2), excepción hecha de las correspondientes a las aleaciones cuya fracción molar en I_2 es $X = 0.6$. Todo ello comporta que ahora el punto eutectoide inferior esté situado en la posición $X = 0.75$, frente a la de $X = 0.54$ de Barrio et al. (2).
- El rango de temperatura a lo largo del cual se extiende el dominio bifásico $[\text{C}_I + \text{C}_F]$ es ahora mayor que el obtenido por Barrio et al. (2), probablemente debido a que la mayor pureza de los componentes implica temperaturas de fusión más elevadas (su efecto en las temperaturas de transición no es apreciable). En consecuencia, la temperatura del invariante eutéctico resulta ser ahora de 377.5 ± 1.5 K, en lugar de

363.9 ± 1.4 K de Barrio et al. (2). Su dominio en concentración de $0.38 \leq X \leq 0.44$ y su punto eutéctico ($X = 0.42$) son resultados prácticamente coincidentes con los de Barrio et al. (2).

- Las temperaturas y los dominios en concentración de los invariantes eutectoides son los mismos que los obtenidos por Barrio et al. (2).

X	ΔH_f (kJ·mol ⁻¹)
0(Π_2)	2.80 ± 0.07
0.1	2.79 ± 0.14
0.2	2.78 ± 0.15
0.3	2.88 ± 0.23
0.6	3.19 ± 0.25
0.7	3.26 ± 0.25
0.8	3.29 ± 0.27
0.9	3.97 ± 0.20
1(I_2)	4.34 ± 0.21

Tabla VI.6. Variaciones de entalpía obtenidas para la fusión, en función de la concentración molar de I_2 , para el sistema Π_2/I_2 .

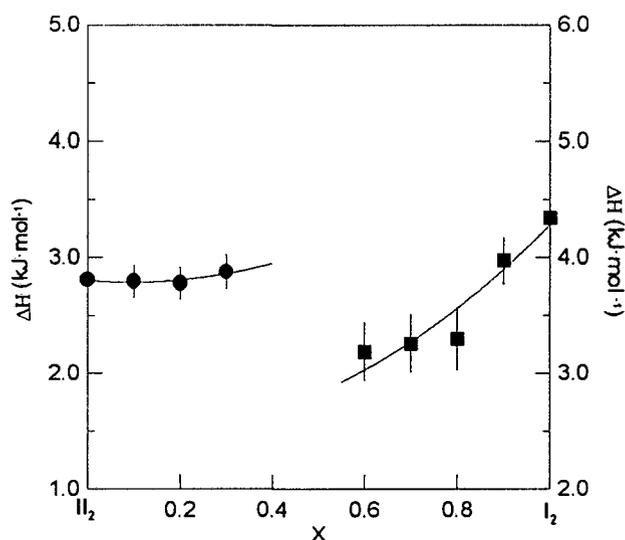


Figura VI.9. Entalpías de fusión para las aleaciones moleculares del sistema Π_2/I_2 cuya red cristalina en la fase orientacionalmente desordenada es cúbica [C_I], (●), y cúbica [C_F], (■), en función de la concentración molar X de I_2 .

X	T _{sii} (K)	T _{sid} (K)	T _{ssd} (K)	T _s (K)	T _l (K)
0(II ₂)	353.5±0.8			384.9±0.8	
0.1				380.8±1.5	383.1±1.5
0.2				380.5±1.5	382.6±1.5
0.3				379.3±1.5	381.4±1.5
0.4				378.2±1.5	380.7±1.5
0.5				379.8±1.5	383.2±1.5
0.6			320.2±2.5	384.2±1.5	387.1±1.5
0.7				389.3±1.5	391.2±1.5
0.8				392.9±1.5	394.2±1.5
0.9				396.1±1.5	398.3±1.5
1(I ₂)		314.3±0.8		402.6±0.8	

Tabla VI.7. Temperaturas características de la transición de la fase sólida a la fase plástica y de la fase plástica a la fase líquida para el sistema II₂/I₂, en donde: T_{sii} es la temperatura del solvus inferior izquierdo [M₁] → [M₁ + C₁], para X = 0 (II₂); T_{ssd}, la temperatura correspondiente al solvus inferior derecho [M₂] → [M₂ + C_F]; T_s, la temperatura del solidus y T_l la temperatura del liquidus. Sólo se muestran las temperaturas que para las diversas transiciones difieren significativamente de las publicadas por Barrio et al. (2).

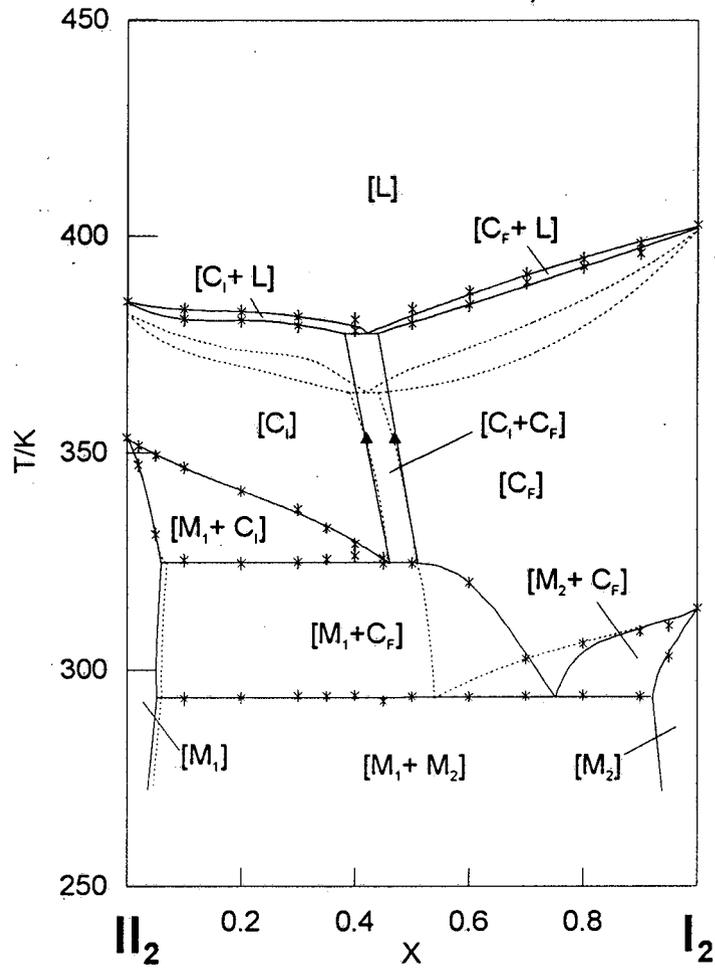


Figura VI.10. Diagrama de fases experimental correspondiente al sistema II_2/I_2 . En trazo continuo, el obtenido en la presente memoria y en trazo discontinuo, el obtenido por Barrio et al. (2).

VI.3. Las interacciones intermoleculares en las fases plásticas de las aleaciones

Este último apartado, al igual que en el capítulo anterior, se va a dedicar a un estudio de las interacciones intermoleculares en las fases ODIC de las aleaciones. Para estos sistemas formados por componentes cuyas redes cristalinas son no isomorfas en dichas fases hay dos tipos de comportamiento. Por un lado, están los que presentan un coeficiente de empaquetamiento que evoluciona de forma creciente con la concentración, como es el caso de II_2/I_2 (Figura VI.12) y los ya publicados I_2/II_3 y I_3/II_3 (12). Para II_2/I_2 el aumento de ξ con la fracción molar de II_2 puede explicarse admitiendo que la disminución de V_m , al ir aumentando el número de moléculas de II_2 en la red, es menor que la disminución experimentada por V_Z como consecuencia de añadir a la red moléculas con mayor número de grupos que pueden formar enlaces por puente de hidrógeno.

También resulta que cuanto mayor es la diferencia en este tipo de grupos, mayor es la pendiente de la evolución de ξ con la concentración. No obstante, es preciso destacar que las evoluciones de ξ dentro de cada dominio de miscibilidad, $[\text{C}_I]$ ó $[\text{C}_F]$, tienden a un mismo valor en el dominio de coexistencia de ambas fases. Este hecho, sorprendente a primera vista, se puede explicar considerando que las moléculas huésped participan, desde un punto de vista de interacción, en la red anfitriona de la misma manera que las moléculas sustituidas.

Por otro lado, los sistemas II_2/I_3 (Figura VI.12) y II_3/I_4 (4) muestran una evolución singular del coeficiente de compacidad ξ , pues este coeficiente se mantiene prácticamente constante en cada dominio fásico $[\text{C}_I]$ ó $[\text{C}_F]$. Puesto que en ambos las moléculas de cada componente tienen el mismo número de grupos capaces de generar enlaces por puente de hidrógeno, parece razonable pensar que, a efectos de interacción intermolecular en la fase plástica, no existe ninguna diferencia entre los grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$. Este hecho concuerda con la tesis de Shroetter y Bougeard (5-6), según los cuales estos grupos tendrían el mismo grado de participación en los enlaces por puente de hidrógeno.

A modo de conclusión, se puede decir pues que la estructura cristalina de las fases plásticas de las aleaciones moleculares formadas por componentes pertenecientes a las series I, II y III está gobernada principalmente por las interacciones intermoleculares. Las relaciones que puedan existir entre ξ (parámetro cristalográfico) y las propiedades

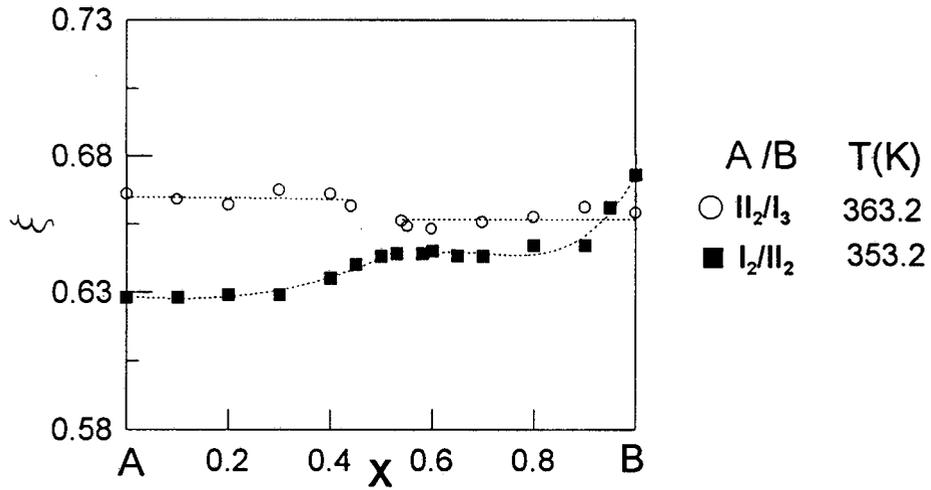


Figura VI.12. Coeficiente de compacidad, ξ , en función de la concentración para las fases orientacionalmente desordenadas de los sistemas binarios estudiados cuyas redes cristalinas no son isomorfas en estas fases.

termodinámicas de las fases orientacionalmente desordenadas de las aleaciones se tratarán en el último capítulo de la presente memoria.

Referencias

- (1) van Braak, J., López, D.O., Oonk, H.A.J., datos no publicados.
- (2) Barrio, M., Font, J., López, D.O., Muntasell, J., Tamarit, J.Ll., Chanh, N.B., Haget, Y., J. Phys. Chem. Solids, **55**; 1295 (1994).
- (3) Chandra, D., Ding, W. Y Lynch, R.A., J. Less Common Metals, **168**; 159 (1991).
- (4) Salud, J., López, D.O., Barrio, M., Tamarit, J.Ll. Oonk, H.A.J., Negrier, P. , Haget, Y., J. Solid State Chem., **133**; 536 (1997).
- (5) Shroetter, S., Bougeard, D., Dynam. Mol. Cryst., **46**; 213 (1987).
- (6) Shroetter, S., Bougeard, D., Ver. Bunsenges. Phys. Chem. Mol., **46**; 1217 (1987).