

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 VIII

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE SISTEMAS QUE PRESENTAN ISOMORFISMO EN SU FASE PLÁSTICA

De los ocho sistemas binarios que presentan isomorfismo en su fase plástica tratados en esta memoria, a los que también se denomina como sistemas con miscibilidad total (MT) en la fase plástica u orientacionalmente desordenada (fase ODIC), cinco han sido experimentalmente determinados, total o parcialmente, en el desarrollo de la misma ($\text{III}_0/\text{III}_1$, I_1/III_1 , I_1/I_2 , III_0/I_1 , y I_2/I_3) y tres han sido previamente estudiados en el seno del Grupo de Aleaciones Moleculares de la Universitat Politècnica de Catalunya (III_1/I_3 , III_1/I_2 y II_2/II_3) (1-4).

Los datos experimentales relativos a todos estos diagramas permiten efectuar su análisis termodinámico, así como el establecimiento de su compatibilidad termodinámica, es decir, la compatibilidad entre los datos experimentales y el diagrama de fases calculado. En lo que sigue, se expondrán y discutirán los resultados obtenidos.

VIII.1. Resultados del análisis termodinámico

El análisis termodinámico de los diagramas de fase experimentales se ha realizado utilizando los conceptos y metodología expuestos en el capítulo VII.

Para llevar a cabo dicho análisis han sido necesarios los datos experimentales relativos a las temperaturas y variaciones de entalpía de fusión de los componentes, los puntos experimentales de la curva liquidus correspondiente a los equilibrios fase ODIC (C_1 o C_F) + fase líquida, tomándose como nulas las magnitudes de ΔC_p correspondientes a estos cambios de fase. Con estos datos, y considerando los equilibrios entre la fase ODIC y la fase líquida en cada una de los sistemas como ejemplos de equilibrio simple cuyas fases ODIC son isomorfas, los programas LIQFIT(5) o WINIFIT (6) permiten calcular las diferencias entre las funciones de Gibbs de exceso de la fase líquida y de la fase ODIC correspondiente, utilizando el método de Oonk (capítulo VII).

En lo que respecta a los equilibrios fase sólida + fase ODIC, todos ellos son susceptibles de ser tratados en términos de isodimorfismo cruzado (Figura I.10 b) puesto que las fases sólidas de los componentes de cada sistema binario son no isoestructurales, por lo que la miscibilidad en esta zona puede ser parcial o nula. En cualquier caso, el conocimiento de las funciones de Gibbs de exceso de cada fase, junto con las propiedades termodinámicas (estables o metaestables) de cada componente, permite, mediante el programa PROPHASE (7) efectuar el cálculo del diagrama de fases.

En la Tabla VIII.1 se detallan los parámetros termodinámicos utilizados en el análisis de los equilibrios fase ODIC + fase líquida para los diferentes sistemas binarios considerados. También se muestra un parámetro termodinámico cuya importancia no sólo es propia del proceso de análisis realizado (capítulo VII), sino también para el establecimiento de correlaciones con otras magnitudes que caracterizan a estas fases ODIC y que se expondrán en el capítulo XII: se trata de la T_{EGC} a la composición equimolar, $T_{EGC}(X=0.5)$, a la que también se la denomina *temperatura media* T_m . Las dos últimas columnas hacen referencia a los resultados que el análisis termodinámico ha proporcionado para las diferencias entre las funciones de Gibbs de exceso de la fase líquida y de la fase ODIC, expresadas en forma de polinomio de Redlich-Kister de segundo orden.

Sistema A/B		Fase ODIC	T_A (K)	T_B (K)	ΔS_A ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	ΔS_B ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	$T_m = T_{Ecc}(X=0.5)$ (K)	$\Delta G^E = X(1-X)[\Delta G_1 + \Delta G_2(1-2X)]$	
A	B							ΔG_1 ($J \cdot mol^{-1}$)	ΔG_2 ($J \cdot mol^{-1}$)
III ₀	III ₁	C _F	298.5	363.9	8.58	10.22	331.2	320	-41.4
III ₁	I ₃	C _F	363.9	474.4	10.22	9.95	419.2	624	-92.7
II ₂	II ₃	C ₁	384.9	442.7	7.27	7.23	413.8	44	-15
III ₁	I ₂	C _F	313.2	402.6	10.22	10.76	383.3	428	-81.5
I ₁	III ₁	C _F	329.9	363.9	11.31	10.22	346.9	100	-25
I ₁	I ₂	C _F	329.9	402.6	11.31	10.76	366.3	340	-9.3
III ₀	I ₁	C _F	298.5	329.9	8.58	11.31	314.2	240	57.6
I ₂	I ₃	C _F	402.6	474.4	10.76	9.95	438.5	-125	37.9

Tabla VIII.1. Temperaturas y entalpías de fusión de los componentes de las series **I**, **II** y **III** que integran los sistemas binarios que en dichas fases presentan MT; valor de la T_{Ecc} para los equilibrios fase ODIC (C_1 ó C_F) + fase líquida de estos sistemas en su concentración equimolar y diferencias entre la función de Gibbs de exceso de la fase líquida y de la fase ODIC expresadas mediante un polinomio de Redlich-Kister con dos coeficientes (ΔG_1 y ΔG_2) obtenidos a partir del análisis termodinámico.

Al no disponer de las funciones de Gibbs de exceso de una de las fases en equilibrio, se ha considerado que las correspondientes a la fase líquida son nulas (comportamiento ideal). Esta apreciación conduce, en general, a diagramas de fase calculados en muy buen acuerdo con los experimentales, si se atiende a los resultados obtenidos. Finalmente, en las Figuras VIII.1-8 se muestran los diagramas de fase calculados a partir de los resultados obtenidos del análisis termodinámico.

A continuación se efectuará una discusión de dichos resultados para los diversos sistemas binarios tratados.

VIII.2. Discusión de los resultados

En esta apartado se discutirán los resultados del análisis termodinámico para cada uno de estos sistemas binarios. Para ello, los sistemas han sido distribuidos en cuatro agrupaciones acordes a las afinidades en la ejecución de dicho análisis.

VIII.2.1. Sistemas $\text{III}_0/\text{III}_1$, III_1/I_2 , III_1/I_3 y II_2/II_3

Para estos cuatro sistemas binarios, las Figuras VIII.1-4 ponen de manifiesto que la concordancia de los equilibrios bifásicos $[\text{C}_F + \text{L}]$ ($[\text{C}_1 + \text{L}]$ para el sistema II_2/II_3) con los datos experimentales es bastante buena en general. Es preciso mencionar que para el sistema III_1/I_2 dicho equilibrio presenta una concavidad con tendencia a constituir un punto de Gibbs mínimo. En cambio, para el sistema III_1/I_3 , que presenta el equilibrio $[\text{C}_F + \text{L}]$ más amplio en temperatura, también es el que más discrepancia presenta a simple vista, aunque, debido a la diferencia entre las temperaturas de fusión de ambos componentes, puede haber un desplazamiento en concentración para las aleaciones situadas en la zona central.

Para estos sistemas, las temperaturas y concentraciones características de los invariantes en sus diagramas de fase experimentales (Figura V.7) para $\text{III}_0/\text{III}_1$, y (8) para III_1/I_3 , II_2/II_3 y III_1/I_3) y los calculados en base al análisis termodinámico (Figuras VIII.1-4) se muestran en la Tabla VIII.2. Para las temperaturas de los invariantes, se observa una muy buena concordancia entre las experimentales y las calculadas, siendo la máxima discrepancia observada en el sistema $\text{III}_0/\text{III}_1$, inferior a 2 K. Para los puntos

eutectoides situados sobre dichos invariantes, se observa una discrepancia entre la ubicación en concentración de los experimentales (determinados mediante el diagrama de Tamman) y los calculados no superior a 0.04 molar (columna quinta de la Tabla VIII.2). Concretamente, en el sistema $\text{III}_0/\text{III}_1$ se observa un posible efecto de segregación que, obviamente, si la apreciación es correcta, afectaría a la correcta determinación del punto eutectoide.

Sistema	Invariante	T(K)	X_M	X_N	X_P
$\text{III}_0/\text{III}_1$	Eutectoide E	250.0	0.00	0.13	0.92
	C	248.4	0.09	0.19	0.93
III_1/I_2	Eutectoide E	279.4	0.01	0.51	0.96
	C	279.3	0.02	0.51	0.97
III_1/I_3	Eutectoide E	301.2	0.00	0.22	0.87
	C	301.7	0.01	0.18	0.86
II_2/II_3	Eutectoide E	345.2	0.00	0.18	0.92
	C	346.7	0.01	0.15	0.90

Tabla VIII.2. Temperaturas y concentraciones características de los invariantes relativos a los diagramas de fase de los sistemas binarios $\text{III}_0/\text{III}_1$, III_1/I_2 , III_1/I_3 y II_2/II_3 . E y C se refieren a los valores procedentes de los diagramas de fase experimentales y calculados, respectivamente.

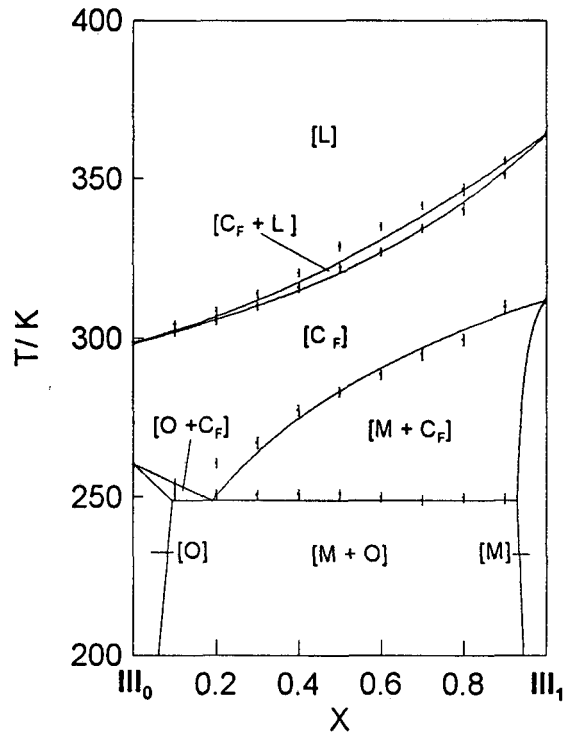


Figura VIII.1. Diagrama de fases procedente del análisis termodinámico aplicado al sistema $\text{III}_0/\text{III}_1$, junto con los datos experimentales temperatura-composición.

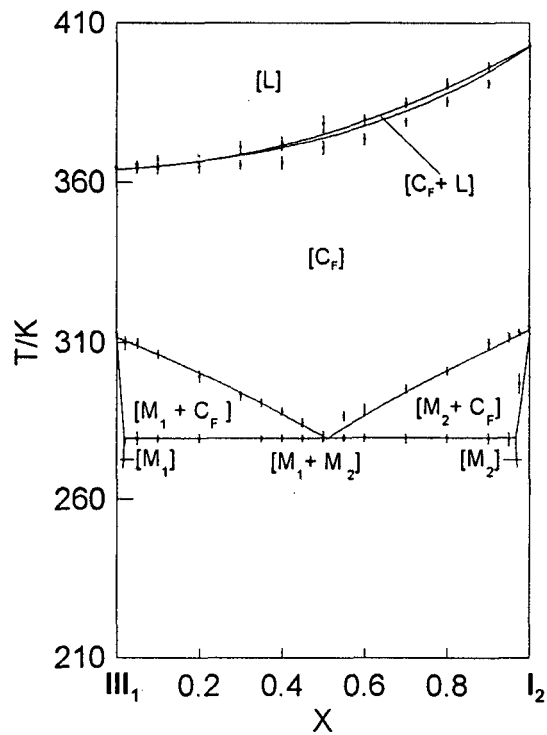


Figura VIII.2. Diagrama de fases procedente del análisis termodinámico aplicado al sistema III_1/I_2 , junto con los datos experimentales temperatura-composición.

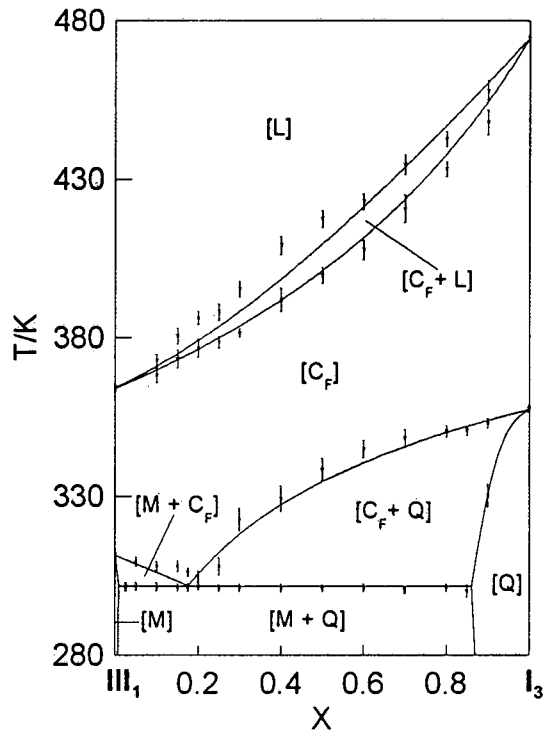


Figura VIII.3. Diagrama de fases procedente del análisis termodinámico aplicado al sistema III_1/I_3 , junto con los datos experimentales temperatura-composición.

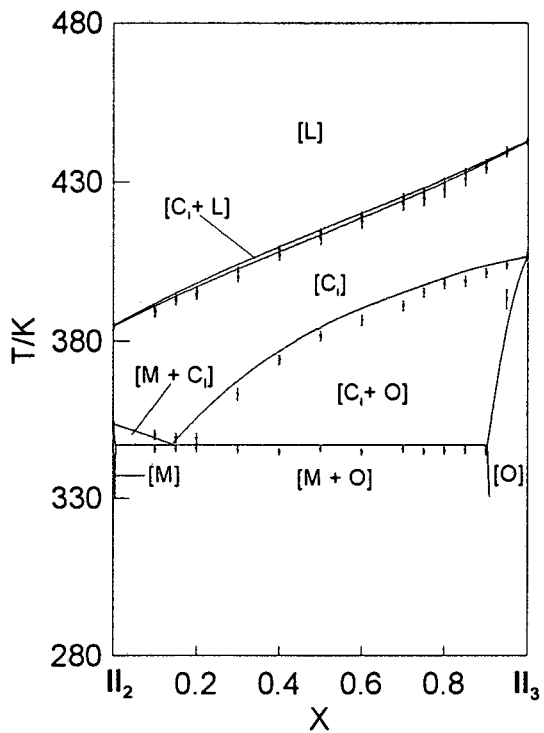


Figura VIII.4. Diagrama de fases procedente del análisis termodinámico aplicado al sistema II_2/II_3 , junto con los datos experimentales temperatura-composición.

VIII.2.2. Sistemas I_1/III_1 y I_1/I_2

Estos dos sistemas se caracterizan por el hecho de que en ambos se dispone de un conocimiento experimental parcial de sus equilibrios bifásicos entre las fases sólidas ordenadas y sus fases ODIC.

Para dichos sistemas, en la Tabla VIII.3 se muestran las temperaturas y concentraciones características de sus invariantes eutectoides de sus diagramas de fases experimentales y calculados.

En la Figura VIII.5 se observa que en el sistema I_1/III_1 , para concentraciones molares de III_1 inferiores a 0.6, no han sido detectadas experimentalmente las transiciones $[T + M] \rightarrow [C_F + M]$ asociadas al invariante eutectoide. Todo ello comporta que la ubicación experimental de su punto eutectoide ($X_N = 0.08$, en la Tabla VIII.3) ha tenido que efectuarse como resultado de una extrapolación del invariante y de la curva de equilibrio superior representativa de la transición $[C_F + M] \rightarrow [C_F]$, sin posibilidad de poder realizar un diagrama de Tamman, que hubiera permitido una determinación más correcta.

El análisis termodinámico y el consiguiente cálculo del diagrama de fases han permitido corroborar la existencia de dicho invariante, así como determinar la posición del punto eutectoide.

Sistema	Invariante	T(K)	X_M	X_N	X_P
I_1/III_1	Eutectoide E	227.4	0.00	0.08	1
	C	223.8	0.00	0.10	1
I_1/I_2	Eutectoide E	---	---	---	---
	C	223.2	0.00	0.11	1

Tabla VIII.3. Temperaturas y concentraciones características de los invariantes relativos a los diagramas de fase de los sistemas binarios I_1/III_1 y I_1/I_2 . E y C se refieren a los valores procedentes de los diagramas de fase experimentales y calculados, respectivamente.

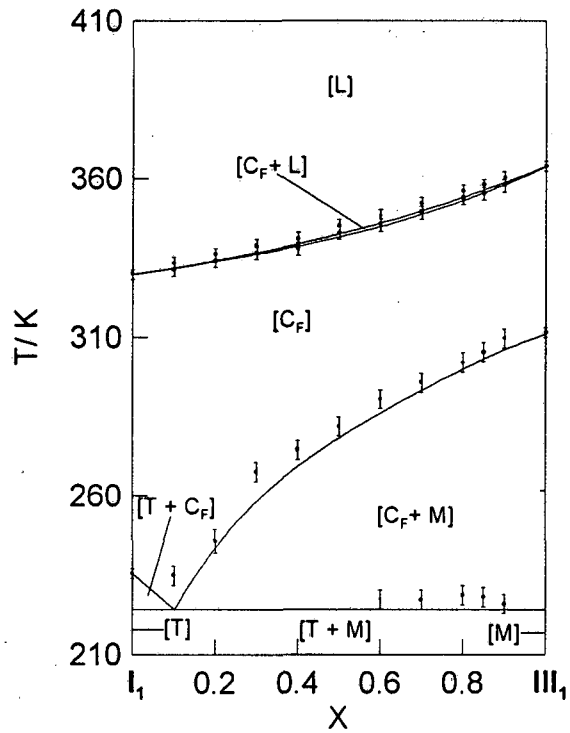


Figura VIII.5. Diagrama de fases procedente del análisis termodinámico aplicado al sistema I_1/III_1 , junto con los datos experimentales temperatura-composición

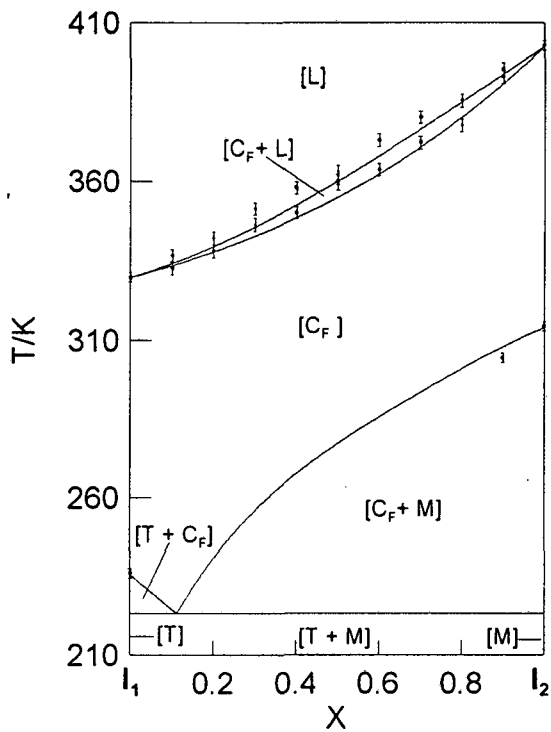


Figura VIII.6. Diagrama de fases procedente del análisis termodinámico aplicado al sistema I_1/I_2 , junto con los datos experimentales temperatura-composición

El sistema I_1/I_2 (Figura VIII.6), desde el punto de vista termodinámico, presenta un tratamiento análogo al I_1/III_1 , obteniéndose un diagrama calculado similar. No obstante, la interpretación de las medidas experimentales es sustancialmente diferente. En primer lugar, no existe evidencia experimental acerca de la transición $[T + M] \rightarrow [C_F + M]$ pues, como ya se ha comentado en el capítulo V, al descender a baja temperatura, las aleaciones experimentan una transición a una fase C_F vítrea ("glassy"), la cual, al efectuar el posterior calentamiento hasta la fusión, pasa, sucesivamente, por las transiciones $[C_F \text{ vítrea}] \rightarrow [C_F \text{ subenfriada}]$ y $[C_F \text{ subenfriada}] \rightarrow [\text{líquido}]$. Este comportamiento se mantiene hasta concentraciones molares de I_2 de 0.5, aproximadamente (véase la Figura V.22).

En segundo lugar, tampoco hay evidencia experimental de la transición $[C_F + M] \rightarrow [C_F]$, a excepción de las aleaciones cuya concentración molar en I_2 es 0.9. Es decir, prácticamente en todo el rango de concentraciones no es posible poner de manifiesto experimentalmente la presencia de los dominios $[T + M]$, $[C_F + M]$ y $[T + C_F]$. No obstante, el diagrama de fases de equilibrio no corresponde a aquél en el que tiene lugar la transición vítrea, puesto que un estado vítreo es un estado de no equilibrio. En este caso, el análisis termodinámico ha permitido obtener el diagrama de fases (calculado) compatible con los datos experimentales bastante parciales, a excepción del equilibrio $[C_F + L]$. La interpretación propuesta implica la existencia de un equilibrio eutéctico, entre dos fases sólidas y una fase plástica, del cual no se tiene ninguna evidencia ni por calorimetría ni por difracción, con dos equilibrios bifásicos $[C_F + M]$ y $[C_F + T]$, de los cuales sólo se tiene constancia de la transición $[C_F + M] \rightarrow [C_F]$ observada en una de las aleaciones. Por comparación con el sistema I_1/III_1 , esta situación se correspondería con la encontrada para las aleaciones cuya concentración molar en III_1 es inferior a 0.6. Teniendo en cuenta esta similitud entre ambos sistemas, y a pesar de la falta de datos, se propone para el sistema I_1/I_2 un equilibrio eutéctico, cuyos parámetros están consignados en la Tabla VIII.3. Obviamente, estos datos no pueden ser contrastados, pero el análisis termodinámico proporciona unos valores que se cree pueden estar próximos a los del diagrama de fases del equilibrio.

VIII.2.3. Sistema I₂/I₃

El diagrama de fases experimental de este sistema binario se publicó hace unos años (9) presentando un punto de Gibbs mínimo (Figura V.2). Los primeros análisis termodinámicos indicaron una incompatibilidad con el diagrama de fases experimental puesto que no se podía reproducir el equilibrio con un punto de Gibbs mínimo conjuntamente con un equilibrio eutectoide cuyo invariante no se extiende en todo el rango de concentraciones. La reelaboración del diagrama de fases experimental con componentes de mayor pureza, realizado en la presente memoria, ha conducido a un nuevo diagrama de fases cuyas principales diferencias con el anterior son que el equilibrio [C_F + L] ya no presenta un punto de Gibbs mínimo, y que el invariante eutéctico está ubicado unos 7 K por encima del anteriormente determinado, con un mayor dominio en concentración (véase la sección V.1). Desde el punto de vista termodinámico, ello implica un cambio considerable en las funciones de Gibbs de exceso en la fase ODIC [C_F] del diagrama. Es importante señalar que, a diferencia del resto de los diagramas de fase analizados, éste es el único para el cual la magnitud de la diferencia de su energía de Gibbs de exceso entre sus fases líquida y ODIC es negativa (Tabla VIII.1). Con las nuevas funciones de exceso se ha obtenido un nuevo diagrama de fases calculado (Figura VIII.7) que, además de reproducir la secuencia de los equilibrios bifásicos observada, reproduce las temperaturas de estos equilibrios para las diversas aleaciones estudiadas y proporciona una temperatura y concentraciones características de su invariante eutectoide en franca concordancia con los experimentales, según se muestra en la Tabla VIII.4.

Sistema	Invariante	T(K)	X _M	X _N	X _P
I ₂ /I ₃	Eutectoide E	306.5	0.10	0.14	0.52
	C	307.3	0.08	0.18	0.55

Tabla VIII.4. Temperaturas y concentraciones características de los invariantes relativos al diagrama de fase del sistema binario I₂/I₃. E y C se refieren a los valores procedentes del diagrama de fase experimental y calculado, respectivamente.

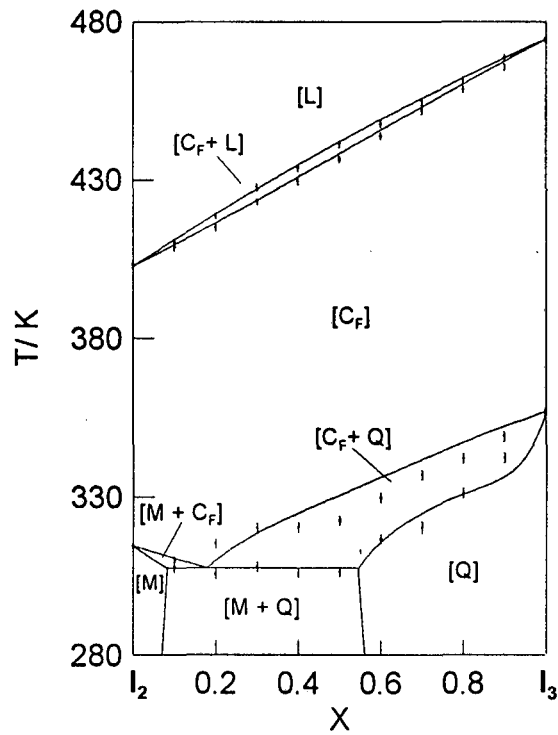


Figura VIII.7. Diagrama de fases procedente del análisis termodinámico aplicado al sistema I_2/I_3 , junto con los datos experimentales temperatura-composición

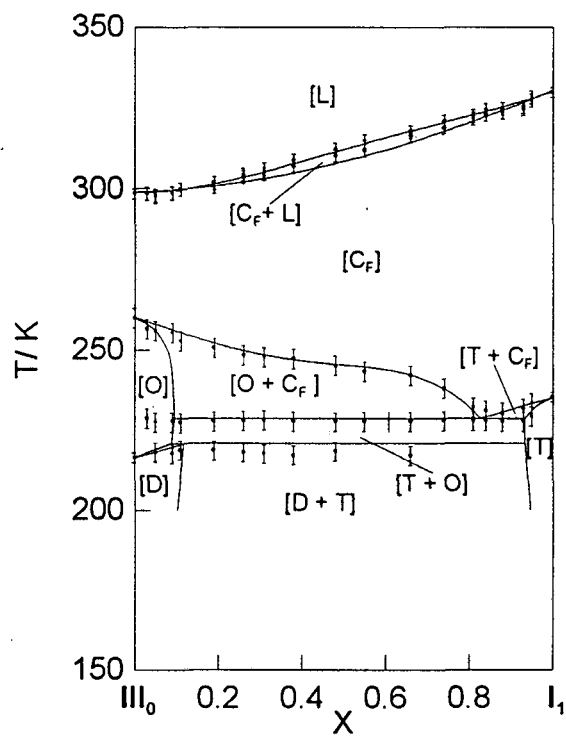


Figura VIII.8. Diagrama de fases procedente del análisis termodinámico aplicado al sistema III_0/I_1 , junto con los datos experimentales temperatura-composición

VIII.2.4. Sistema III_0/I_1

Para este último sistema, el diagrama de fases obtenido en base al análisis termodinámico se muestra en la Figura VIII.8, observándose que presenta una diferencia notable respecto al de los sistemas anteriores. Si se utilizan los datos procedentes del análisis termodinámico, admitiendo un comportamiento ideal en su fase líquida, se obtiene un diagrama de fases como el de la Figura VIII.9, en el que no es posible reproducir la secuencia de los equilibrios bifásicos observados experimentalmente a baja temperatura, según se muestra en la Figura V.12. Se observa que, al aumentar la temperatura, en lugar de tener, por ejemplo, para una aleación cuya concentración molar en I_1 es 0.2, una secuencia $[\text{D} + \text{T}]$, $[\text{O} + \text{T}]$, $[\text{O} + \text{C}_\text{F}]$, $[\text{O} + \text{C}_\text{F}]$ y $[\text{C}_\text{F}]$, claramente contrastada mediante medida de difracción de rayos X, se obtendría, tal y como se puede apreciar en la Figura VIII.9, una secuencia $[\text{D} + \text{T}]$, $[\text{D} + \text{C}_\text{F}]$ y $[\text{C}_\text{F}]$. Además, la discrepancia entre el diagrama calculado y el experimental sería considerable para los equilibrios entre las fases sólidas y las fases ODIC.

Obviamente, existe la posibilidad de que los datos experimentales sean incorrectos, debido a un problema de segregación, que ocasionaría una pendiente de la curva de equilibrio $[\text{O} + \text{C}_\text{F}] \rightarrow [\text{C}_\text{F}]$ más suave, en concordancia con los puntos experimentales. Si este fuera el caso, para temperaturas inferiores a 250 K, el diagrama de fases experimental sería incorrecto.

Si se supone que los datos experimentales constituyen una representación fiable del diagrama de fases del equilibrio, se puede obtener una compatibilidad termodinámica suponiendo, a diferencia de los otros diagramas presentados, que la fase líquida no es ideal. Esta posibilidad es bastante factible, puesto que hay sistemas binarios entre cristales plásticos para los cuales se conoce la existencia de fases líquidas cuyo comportamiento no es ideal, como es el caso de los sistemas CCl_4/I_0 (que será tratado en el capítulo XI), $\text{CCH}_3\text{Cl}_3/\text{CCl}_4$ (10-11) y $\text{C}(\text{CH}_3)_3/\text{CCl}_4$ (10).

El diagrama de fases calculado, que se presenta en la Figura VIII.8, ha sido realizado considerando una magnitud de la energía de Gibbs de exceso para la fase líquida en su concentración equimolar de $890 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor determinado con el LIQFIT mediante un proceso de ensayo-error y considerando la fase líquida no ideal.

En la Tabla VIII.5 se muestran las temperaturas y concentraciones características de sus dos invariantes (eutectoide y peritectoide) procedentes del diagrama de fases

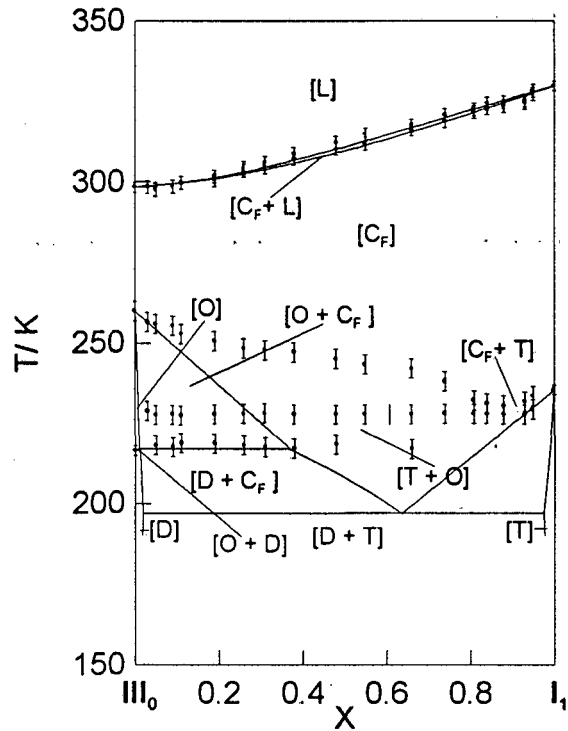


Figura VIII.9. Diagrama de fases calculado para el sistema III_0/I_1 con la suposición de que la fase líquida tiene un comportamiento ideal.

experimental y del calculado. Las discrepancias observadas más importantes se aprecian en la ubicación de las concentraciones próximas a III_0 características del invariante peritectoide. Este hecho puede ser atribuido a la proximidad en temperatura de este invariante con la temperatura de transición de la fase $[\text{D}]$ a la fase $[\text{O}]$ de III_0 (217.9 K y 216.5 K, respectivamente).

Sistema	Invariante	T(K)	X _M	X _N	X _P
III ₀ /I ₁	Peritectoide E	217.9	0.03	0.05	0.94
	C	220.0	0.08	0.12	0.93
	Eutectoide E	227.8	0.04	0.87	0.94
	C	228.9	0.10	0.83	0.93

Tabla VIII.5. Temperaturas y concentraciones características de los invariantes relativos al diagrama de fases del sistema binario III₀/I₁. E y C se refieren a los valores procedentes de los diagramas de fase experimental y calculado, respectivamente.

Referencias

- (1) López, D.O., Van Braak, J., Tamarit, J.Ll., Oonk, H.A.J., CALPHAD, **18**; 387 (1994).
- (2) Barrio, M., Font, J., López, D.O., Muntasell, J., Tamarit, J.Ll., Chanh, N.B., Haget, Y., J. Chim. Phys., **87**; 1835 (1994).
- (3) Barrio, M., López, D.O., Tamarit, J.Ll., Haget, Y., Mater. Res. Bull., **30**; 659 (1995).
- (4) López, D.O., Barrio, M., Tamarit, J.Ll., Negrier, P., Haget, Y., Mol. Cryst. Liq. Cryst., **268**; 129 (1995).
- (5) Jacobs, M.H.G. y Oonk, H.A.J., **LIQFIT, a Computer Program for the Thermodynamic Assessment of T-X Liquidus or Solidus Data**. Chemical Thermodynamics Group. Utrecht University. (1990).
- (6) López, R., López, D.O., **WINIFIT, a Computer Program for the Thermodynamic Assessment of T-X Liquidus or Solidus Data**. Universitat Politècnica de Catalunya. (1998).
- (7) van Duijneveldt, J.S., Baas, F.S.A., Oonk, H.A.J., **PROPHASE, an MS-DOS Program for the Calculation of Binary TX-Phase Diagrams**. Chemical Thermodynamics Group. Utrecht University. (1988).
- (8) Barrio, M., **Miscibilidad en la fase Plástica: la Sincristalización entre los Derivados del Neopentano**. Tesis Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. (1993).
- (9) Barrio, M., Font, J., López, D.O., Muntasell, J., Tamarit, J.Ll., Chanh, N.B., Haget, Y., J. Chim. Phys., **87**; 1835 (1990).
- (10) van Miltenburg, J.C., Obbink, J.H., Meijer, E.L., J. Chem Thermodynamics, **11**; 37 (1979).
- (11) Meijer, E.L., Brouwer, N., van Miltenburg, J.C., J. Chem. Thermodynamics, **8**; 703 (1976).