

CAPITULO I

CAPITULO I REACTIVIDAD EN FASE SOLIDA

En este capítulo se presenta una reseña de los lineamientos de la teoría formal y de las técnicas experimentales, que se aplicarán en posteriores capítulos en nuestro análisis del proceso de deshidratación del $11\text{-AUD}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

I.1 introducción

I.1.1 Descripción general de las transformaciones en estado sólido.

Las características esenciales que distinguen a las transformaciones en estado sólido de las transformaciones en fases homogéneas fluidas son las siguientes:

a) La reactividad y propiedades químicas de un sólido están fuertemente afectadas por la inmovilidad de sus constituyentes (iones o moléculas) en la red, de las fases reactantes o producto. Como consecuencia de ello, las transformaciones más probables son aquellas que minimizan los desplazamientos atómicos en el curso del proceso, originándose así relaciones estructurales muy características entre las fases. Este fenómeno es el conocido como topotaxis, y será discutido con más detalle posteriormente.

Otra consecuencia importante se refiere a las reacciones con liberación de gases. En estos casos, con formación de fases fluidas, el movimiento de las partículas formadas requiere tener en cuenta la difusión, y los productos de la reacción pueden formar una barrera que frena la continuación de la reacción.

b) En todos los sólidos existen diversos defectos, en los cuales se observan distorsiones de diferentes tipos. En regiones donde haya una distorsión de la red cristalina, las fuerzas de estabilización de la estructura se encontrarán disminuidas, con el consecuente incremento de la probabilidad de reacción. Esto se contrasta con el comportamiento homogéneo de la reactividad en sistemas gaseosos o líquidos: las transformaciones en estado sólido se originan generalmente en ciertos puntos discretos de la fase original. Queda claro también por que la historia previa de la muestra sólida puede alterar notablemente su reactividad.

Esta etapa inicial de la reacción recibe el nombre de nucleación. La nucleación resulta en la formación de aglomerados submicroscópicos de la fase producto "núcleos". Estos podrán estar distribuidas en la superficie del sólido, caso común en descomposiciones térmicas y otras reacciones químicas en las que algún producto o reactante deba intercambiarse con el medio, ó embebidas en el interior del sólido. En general la superficie del sólido es un lugar propicio para el comienzo de la transformación, debido a la

perturbación que representa esta superficie a la periodicidad del potencial cristalino. Estos puntos del sólido en donde es más favorable el comienzo de la reacción, son denominados sitios potenciales de nucleación o núcleos germinales. Generalmente, están asociados a distintos tipos de defectos locales en la red cristalina como defectos puntuales (Schottky, Frenkel, sitios desocupados de red, etc.), impurezas, desviaciones de la estequiometría (exceso de un constituyente estructural), e imperfecciones electrónicas (fonones, excitones, etc.), ó a defectos extendidos como dislocaciones, o defectos superficiales: bordes, esquinas, etc.

El agregado de producto , formado en un sitio potencial, recibe el nombre de núcleo.

c) La reacción continuará con el crecimiento y formación de nuevos núcleos en el sólido original. El crecimiento de estos núcleos se relaciona con la continuación de la reacción en la zona de separación de la fase original con la fase producto, debida a la menor energía de activación del proceso en esa interfaz. En efecto, en dicha zona se encuentran dos tipos de sólidos, en general de estructuras muy distintas, y ello provoca en la interfaz una zona de tensión que aumenta fuertemente la probabilidad de transformación. A medida que la reacción progresa, el núcleo aumentará su volumen y el área de su interfaz, lo que dá cuenta del periodo aceleratorio frecuentemente observado.

Eventualmente, este crecimiento generará colisiones entre

los distintos núcleos, provocando una disminución del área de la interfaz y subsecuentemente de la velocidad de transformación. Esta etapa desaceleratoria continúa hasta la total conversión del sólido reactante.

Es importante advertir que este avance progresivo de una zona transformada hace que la probabilidad de transformación en cada punto del sólido esté fuertemente condicionada por el estado de su entorno, hasta distancias importantes. No hay unidades discretas que se transformen en forma totalmente independiente, como ocurre en fases fluidas.

Resumiendo: Las transformaciones en estado sólido se ven fuertemente afectadas por la inmovilidad de los constituyentes del sólido. Comienzan en lugares específicos del sólido, generalmente asociados a algún tipo de defecto, progresando a través de la formación de nuevos núcleos y el crecimiento de los ya formados, debido a la menor energía de activación que existe en la superficie de separación entre el agregado de producto que forma el núcleo y la fase original.

I.1.2 Transformaciones de sólidos con liberación de gases.

Toda reacción química heterogénea en fase sólida, que implique más de un reactante o más de un producto de reacción consta en general de dos pasos: i) Transporte de los participantes de la reacción desde ó hacia la zona en donde ésta se realiza -difusión- y ii) la ruptura o

redistribución de uno o más enlaces químicos, que generalmente ocurren en la interfaz de separación de las fases producto-reactante (interfaz de reacción). El paso más lento de los anteriores, será el paso determinante de la velocidad global del proceso. Podremos entonces distinguir entre reacciones controladas por difusión de aquellas controladas por reacción química. Además es lógicamente posible un comportamiento intermedio cuando ambas velocidades son comparables.

Puede ocurrir incluso que la evolución temporal de ambos tipos de fenómeno (difusión y reacción interfacial) sea diferente, por lo que el régimen cinético puede cambiar durante el curso de la transformación. La descripción del avance de la reacción requiere poder describir cuali y cuantitativamente los cambios en la interfaz de reacción y estos cambios son muchas veces muy complejos.

Por ejemplo, cuando la deformación producida alcanza un valor crítico, se generan quebraduras⁹ que se propagarán hacia el interior del reactante, aumentando la superficie admisible de nucleación.

I.2.-Leyes Cinéticas y Mecanismos.

I.2.1 Generalidades.

El análisis de la curva de progreso de reacción $(\alpha/t)^{\ddagger}$, provee importante información sobre el mecanismo de la

reacción. La fig I.1, muestra una típica gráfica de α vs. tiempo reducido $(\tau_r)^{10}$. Como se ve en la figura, la gráfica puede dividirse en varias zonas.

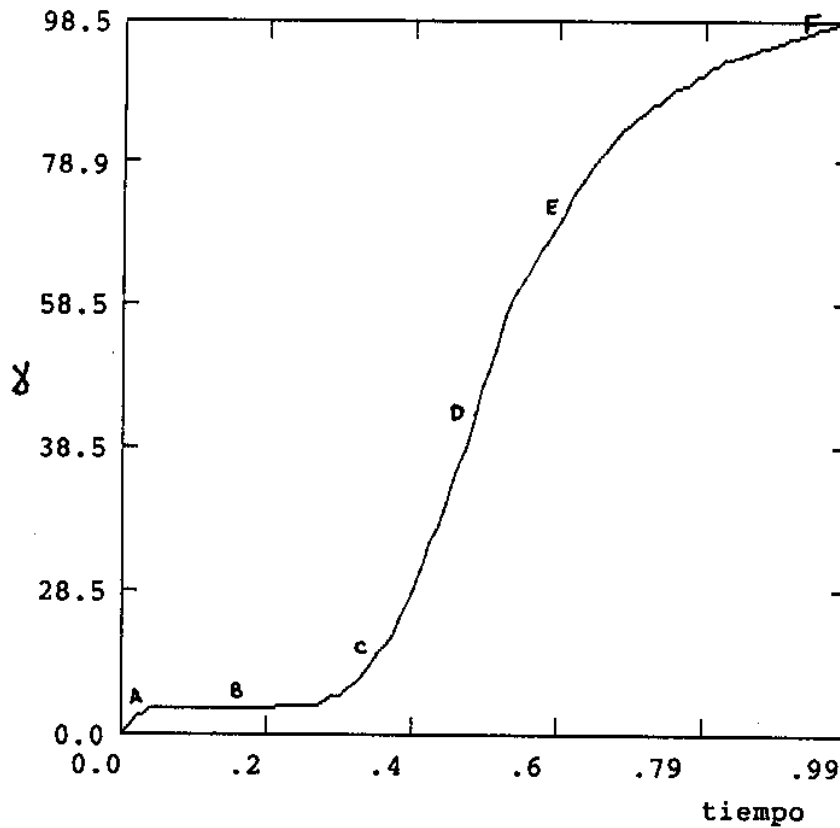


Fig. I.1 Curva típica alfa vs. tiempo en unidades arbitrarias

‡ α es una medida del progreso de una reacción o transformación; por ejemplo en el caso de estar involucrada la evolución de un producto fluido hacia el ambiente se puede definir $\alpha = (p_0 - p) / \Delta p$, donde p , p_0 , Δp son respectivamente: peso en un dado momento, peso inicial, y diferencia de peso al final de la reacción.

$$\tau_r = t_{real} / t_{0.5}$$

$t_{0.5}$ es el tiempo que se tarda en alcanzar el valor de $\alpha = 0.5$, correspondiente a la mitad de la reacción.

La representación del progreso de reacción vs. tiempo reducido, es una costumbre útil y muy extendida en este tipo de estudio cinético.

La primera parte (A), corresponde a una reacción inicial, generalmente relacionada con una descomposición de impurezas o material superficial inestable. La zona B, denominada período de inducción, abarca el tiempo necesario para que las partículas de producto alcancen un tamaño estable (núcleos) y comiencen a crecer. C es una zona donde la reacción comienza a acelerarse, asociada con el número creciente de núcleos y el crecimiento de éstos, como se discutirá más adelante, hasta que se llega al punto D en la gráfica (velocidad de reacción máxima). Posteriormente se llega a la zona desaceleratoria E, en donde la superposición de los núcleos, disminuye el área de interfaz de reacción. Desaceleración que continúa, hasta la consumición total del reactante, en F.

En las reacciones interfaciales, la magnitud intensiva característica de un sistema dado es la velocidad por unidad de área interfacial, $r(X,t)$, que es función de los parámetros termodinámicos y estructurales X y del tiempo. Experimentalmente, se determinan habitualmente la velocidad total de reacción $R_t(X,t)$; la relación entre ambas magnitudes es:

$$R_t(X,t) = r(X,t) S(t) \quad (1.1)$$

donde $S(t)$ es el área interfacial instantánea. Entonces, por un apropiado tratamiento previo de la superficie, la velocidad de reacción y la textura del producto pueden ser

modificadas de una manera controlable, alterando adecuadamente $S(t_0)$. Dado que S puede ser una compleja función de t (recordar, por ejemplo lo que se dijo sobre quebraduras) la separación de R en efectos de r y de S es muchas veces no trivial. El primer intento de modelar la dependencia con los parámetros termodinámicos de la velocidad específica de reacción interfacial r , es debido a Polanyi y Wigner, y será discutida posteriormente en el apartado I.2.2.

La dependencia de la reacción con el tratamiento de la superficie, es consecuencia del hecho ya discutido, que la iniciación del proceso tiene lugar en sitios definidos sobre ésta. La interfaz de reacción puede ser considerada como la interfaz entre cristalitas del reactante y partículas (núcleos) de producto formados desde su superficie a partir de los centros potenciales de nucleación, mientras las especies reactantes o productos móviles se mueven desde o hacia allí a través de la fase gaseosa o por migración superficial. El mecanismo total de reacción así como la textura y propiedades del producto resultante, son consecuencia directa de la interrelación entre las velocidades de desarrollo de la interfaz, de nucleación y de crecimiento del núcleo.

Las expresiones cinéticas que vinculan la fracción transformada α con el tiempo para tales procesos se pueden deducir de la consideración de la variación sistemática de la geometría que se origina durante el avance de la

interfaz. Cada una de las ecuaciones cinéticas que se aplican a dicho sistema, representan cuantitativamente las consecuencias cinéticas de una apropiada combinación de una ley de generación de núcleos y una ley para su crecimiento.

I.1.2.EL modelo de Polanyi-Wigner

La ecuación (I.2) constituye el primer intento por extender la ecuación de Arrhenius (aplicable a reacciones en medios homogéneos) a las reacciones de descomposición en sólidos. Dicha ecuación relaciona el cambio macroscópico observable de la interfaz, con fenómenos a nivel molecular, como son la ruptura o redistribución de una ligadura.

$$r(E,T) = dx/dt = (2\nu E/RT) r_0 \exp(-E/RT) \quad (I.2)$$

La velocidad lineal de avance de la interfaz dx/dt , está según este modelo definida por dos magnitudes fundamentales: una energía E que representa al cambio de energía del paso elemental que controla la reacción (por ejemplo, la ruptura de una unión química), y una frecuencia ν , que es la frecuencia característica de la vibración conducente a la disociación (por ejemplo, un modo de estiramiento de la unión M-X que se debe disociar). La energía de activación E se debe interpretar como una barrera que debe vencerse, y el término exponencial surge naturalmente de la distribución de energías en el modo vibracional relevante. El símbolo r_0 es

la fracción de avance de la reacción por unidad elemental de reacción.

La ecuación (2) tiene validez muy limitada toda vez que implica control cinético por una etapa elemental, sin efectos cooperativos como los que usualmente operan en los sólidos en los fenómenos de nucleación. En realidad, la misma existencia de una energía de activación E similar a la de Arrhenius es discutible en sólidos. De cualquier manera, para el crecimiento de núcleos, controlados por la ruptura de una unión química, la ecuación (2) constituye una descripción sencilla del fenómeno macroscópico en términos de magnitudes moleculares.

1.2.3. Nucleación

El proceso de nucleación involucra la conversión en sitios determinados de la matriz del reactante en una partícula (submicroscópica) estable de producto. Generalmente se acepta que este núcleo germinal necesita alcanzar un cierto tamaño crítico para tornarse termodinámicamente estable. Una vez alcanzado ese tamaño se acepta habitualmente que el crecimiento posterior tiene lugar con una velocidad constante por unidad de área.

El estudio experimental del fenómeno de nucleación necesita de la observación en etapas muy tempranas de la reacción. La observación de un núcleo potencial queda fuera del alcance de la observación microscópica, aunque es

posible su observación en etapas posteriores con microscopia electrónica de barrido (MEB). Por lo anteriormente expresado el estudio del fenómeno de nucleación es en gran medida de tipo especulativo.

Ya se dijo que la nucleación, al menos en las descomposiciones térmicas con liberación de uno de los productos al medio, es un fenómeno superficial asociado a la existencia de defectos superficiales. Jacobs & Tompkins¹¹ analizan el proceso de nucleación en reacciones del tipo:



Inicialmente es razonable esperar que las moléculas del producto (B), no puedan ser consideradas como una fase distinta o separada de la fase reactante (A). Estas partículas submicroscópicas de producto en un principio tenderán a conservar la estructura de la fase original. Se puede esperar que sus estructuras se parezcan bastante y conserven su posición relativa a la fase A. Pequeños agregados de moléculas de B embebidas en la matriz de A, pueden retener el volumen molecular y el tipo de red original. A medida que estos agregados crecen, pero antes de alcanzar su tamaño crítico, la situación antes descripta pasa a ser energéticamente muy desfavorable, haciendo favorable la reacción inversa, reactante \rightarrow producto. Las partículas de B embebidas en la matriz de A pueden retener el volumen molecular y el tipo de red de A, pero las grandes

partículas de B deben en general poseer un volumen molecular diferente al de la fase que la rodea. Consecuentemente deberá ocurrir una deformación local de la red; esta condición se conoce generalmente como "strain" (tensión). La energía asociada con esta deformación suele ser designada como energía de "strain". A medida que se acumulan nuevas moléculas de producto, aumenta la energía de deformación produciéndose finalmente una transformación en la estructura del sólido B a la fase estable. El cambio de energía de Gibbs de la transición debe tener en cuenta esta energía de deformación cuantitativamente a través de la siguiente expresión:

$$\Delta G_B = G_B + \gamma \sigma(r) \quad (I.5)$$

donde ΔG es el cambio en la energía de Gibbs asociado a la formación de un núcleo compuesto de m moléculas, ΔG_B es el cambio macroscópico de energía libre de Gibbs por molécula, $\sigma(r)$ es un factor de forma que para el caso de núcleos esféricos es $4\pi r^2$, y γ es la energía de formación de la interfaz por unidad de superficie.

Considerando una interfaz esférica, la expresión anterior puede ser escrita de la forma:

$$\Delta G = am^{2/3} - bm \quad (I.6)$$

donde $b = \Delta G_B$ y $a = \gamma \langle (4\pi)^{1/2} 3v_m \rangle^{2/3}$, donde v_m es el

volumen molecular.

Dado que ΔG_b es negativo para transiciones de fase espontáneas y γ es una contribución positiva, ΔG tiene un máximo para un número crítico de moléculas $m_c = (2a/3b)^3$. Mientras $m < m_c$, el crecimiento de la partícula de producto la hace cada vez más inestable y consideraciones termodinámicas predicen que el producto debe tender a revertirse al reactante a menos que fluctuaciones locales de energía sean suficientes para provocar la secuencia de acontecimientos necesarios para alcanzar el número crítico de moléculas. El posterior crecimiento de las partículas de producto con un número de moléculas m mayor que m_c va acompañado por una disminución de la energía de Gibbs, ya que las partículas se van haciendo más estables. Los núcleos, con un volumen menor al crítico ($m < m_c$), son llamados en la literatura núcleos germinales, mientras que aquéllos con volumen superior alcanzan la categoría de núcleos en crecimiento o activos.-

En estas condiciones pueden ocurrir tres situaciones distintas:

a.-Que la energía de activación para la formación de un nuevo núcleo sea mayor que la energía de activación para el crecimiento del núcleo ya formado. Por lo tanto el crecimiento de los núcleos existentes predominaría con respecto a la formación de los nuevos, correspondiendo en este caso a la formación de núcleos compactos en la matriz del reactante.

b.-Que la energía de activación de formación sea comparable con la de crecimiento. En este caso, se formará un número grande de pequeños núcleos; esto producirá una disminución en el período aceleratorio de la reacción.

c.-Que la energía de activación de formación sea pequeña, produciendo una rápida nucleación en la superficie del reactante, con un posterior avance de la interfaz así formada.

Sobre la suposición de que una fluctuación local de energía en el cristal en sitios preferenciales permite sobrepasar la barrera para la producción de una partícula estable de producto, fueron desarrolladas distintas leyes cinéticas de nucleación, que debido a su dependencia con el tiempo pueden ser clasificadas en tres casos:

i) Nucleación instantánea.

Este sería el caso de una transformación simultánea de todos los N_0 sitios potenciales.

ii) Nucleación de un solo paso.

que puede dar origen a: a) una ley exponencial ó b) una ley lineal.

iii) Nucleación multi-paso.

que en el caso límite origina una ley de potencias.

En principio no debe descartarse la posibilidad de varios tipos concurrentes de nucleación, sobre todo debido a la existencia de varios tipos de centros potenciales o diferentes caras cristalinas, con distinta reactividad.

La nucleación en un solo paso requiere en su concepción

más sencilla la suposición, poco realista, que la conversión de una sola molécula -o átomo- de reactante, basta para proveer las condiciones necesarias para la conversión de un sitio potencial en núcleo activo. Matemáticamente, la probabilidad de ocurrencia de dicho proceso unimolecular, esta gobernada por la ley, de Polanyi y Wigner, ecuación (2), que conduce a la siguiente expresión para la probabilidad de nucleación:

$$k_n = \nu \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) = \nu S^\ddagger \exp(-E^\ddagger/RT) \quad (1.7)$$

donde ν es una frecuencia propia de la reacción, asociada a la frecuencia característica del modo de vibración del átomo o molécula del reactante que conduce a la transformación a través de una coordenada de reacción adecuada; S^\ddagger , E^\ddagger , ΔG^\ddagger , son respectivamente la entropía, energía y energía de Gibbs de activación. Ya se mencionó que el uso del modelo de Polanyi-Wigner para la nucleación no es muy adecuado. De cualquier manera, independientemente del modelo físico subyacente si la nucleación es de un solo paso, la velocidad viene dada por una expresión equivalente a la de una reacción química unimolecular en medios homogéneos:

$$dN'/dt = k_n (N_0 - N'(t)) \quad (1.8)$$

En (8) $N'(t)$ es el número de núcleos al tiempo t , y N_0 el número original de sitios potenciales. De la anterior

ecuación se obtiene una importante expresión para la velocidad de formación de núcleos dN'/dt :

$$dN'(t)/dt = k_n N_0 \exp(-k_n t) \quad (I.9)$$

denominada "*Ley exponencial de nucleación*". Esta expresión puede obtenerse con la suposición de una nucleación aleatoria de N_0 sitios potenciales preexistentes, con una probabilidad constante de conversión k_n por sitio y por unidad de tiempo. Originando una distribución de Poisson para la probabilidad de conversión a núcleo de un sitio potencial.¹²

I.2.4.- Crecimiento de núcleos.

El crecimiento del núcleo es caracterizado por la velocidad de avance de la interfaz reactante-producto; generalmente esta velocidad se supone constante. Esta suposición tiene su sustento en las observaciones microscópicas de la deshidratación de hidratos cristalinos¹³, en la descomposición de $BaNO_3$ ¹⁴ y de diversas transformaciones en fase sólida. Con esta suposición, se obtiene la expresión (10) para el radio de un núcleo formado al tiempo t :

$$r = k_r (t - t_r) \quad (I.10)$$

Sin embargo, en muchos sistemas se observa un periodo

inicial de crecimiento más lento que el finalmente alcanzado. Este efecto se contempla en el modelado de la reacción suponiendo una velocidad $k_i < k_f$ para la velocidad de crecimiento inicial (k_i), siendo k_f la velocidad final de crecimiento.

La suposición de una velocidad constante de crecimiento puede ser considerada como una deseable simplificación de comportamientos más complicados. La posibilidad de velocidades de crecimiento dependientes de la dirección cristalina, obviamente no pueden ser descartados.

Una ecuación cinética de la forma $f(\alpha) = kt$ se obtiene de la combinación de una expresión para el volumen al tiempo t de un núcleo formado al tiempo t_j , $V(t-t_j)$, con una expresión como la (9) para la velocidad de formación de éstos. Esta combinación permite obtener el volumen total reactado a través de la suma de la contribución de los núcleos formados a un tiempo t_j :

$$V(t) = \int_c^t V(t-t_j) \left(\frac{dN^*}{dt} \right)_{t=t_j} dt_j \quad (I.11)$$

donde $V(t-t_j)$ se expresa en función de una ley de crecimiento para el núcleo general $(F(t))$ de la siguiente forma:

$$V(t-t_j) = \sigma [r(t-t_j)]^\lambda \quad (I.12)$$

siendo σ un factor de forma para el núcleo, λ el número de dimensiones en que crece, y $r(t-t_j)$ se puede expresar como:

$$r(t-t_j) = \int_{t_j}^t F(t) dt \quad (I.13)$$

La función de crecimiento del núcleo $F(t)$ generalmente es constante; como ya fué indicado puede diferir en los estadios iniciales del crecimiento.

En la siguiente tabla se dan algunas de las expresiones cinéticas comunes en la literatura que pueden obtenerse de la apropiada combinación de una ley cinética para la nucleación con una para el crecimiento integrando la expresión (I.11) (al menos en principio integrable).

Tabla I.1 Ecuaciones cinéticas comunes

Ecuaciones del tipo aceleratorio.

$$\alpha^{1/n} = kt \text{ (ley de potencias)}$$

$$\ln \alpha = kt \text{ (ley exponencial)}$$

Ecuaciones del tipo sigmoidal.

$$-\ln(1-\alpha) = (kt)^n \text{ (ecuación de Avrami-Erofe'ev) } \begin{cases} n=1 \\ n=2 \\ n=3 \end{cases} (*)$$

$$\ln [\alpha/(1-\alpha)] = kt \text{ (ecuación de Prout-Tompkins)}$$

Ecuaciones del tipo desaceleratorias

mecanismos difusionales:

$$\alpha^2 = kt \text{ (difusión unidimensional)}$$

$$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = kt \text{ (bidimensional)}$$

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt \text{ (tri-dimensional)}$$

$$[1-(2\alpha/3)]-(1-\alpha)^{2/3} = kt \text{ (Ginstlings-Brounshtein)}$$

basadas en la geometría de la interfaz

$$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt \text{ (contracción de áreas)}$$

$$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt \text{ (contracción de volumen)}$$

La ecuación (*) conocida como ecuación de Avrami-Erofe'ev, es de uso general en el estudio de transformaciones y reacciones en estado sólido, merece un comentario aparte.

II.2.5 Ecuación de Avrami-Erofe'ev

La ecuación (14) es una de las expresiones más utilizadas para la descripción de la cinética isotérmica de procesos de transformación en estado sólido.

$$\alpha(t) = 1 - \exp [-(kt)^n] \quad (I.14)$$

La misma fue obtenida por Avrami¹⁵, dentro del marco de un modelo de nucleación, crecimiento y solapamiento de núcleos, para describir las transformaciones de fase. La ecuación (14) es el límite a tiempos cortos con respecto al tiempo característico de nucleación, de la expresión general para un crecimiento tridimensional ecuación (15):

$$\ln(1-\alpha) = - \left[\sigma N_0 k_2^3 / (V_0 k_1) \right] \left\{ e^{-k_1 t} - 1 + k_1 t - (k_1 t)^2 / 2! + (k_1 t)^3 / 3! \right\} \quad (I.15)$$

donde σ es un factor de forma del núcleo y V_0 su volumen, k_2 la velocidad de crecimiento y k_1 la probabilidad o velocidad de nucleación. La principal suposición inherente en el trabajo de Avrami es la de nucleación al azar, la que le permite relacionar el volumen real reactado V , a un volumen ficticio llamado volumen extendido V_{ox} que no tienen en cuenta la superposición de núcleos, ni la desaparición de núcleos cuyo sitio potencial ha sido ingestado por otro en

crecimiento, llamados núcleos fantasmas. La relación obtenida por el:

$$V(t)/V_0 = 1 - \exp(-V_{ex}/V_0) \quad (I.16)$$

Como $V_{ex}(t)$ es fácilmente calculable (16) permite evaluar aquéllas expresiones obtenidas por la combinación de una ley de crecimiento con una de nucleación. Expresiones como la (13) obtenida por Avrami fueron también desarrolladas por Johnson y Mehl¹⁶, y en formas alternativas por Manpel¹⁷ en su estudio del problema de ingestión y solapamiento de núcleos con crecimiento superficial. Erofe'ev¹⁸, por una vía alternativa obtiene la expresión:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\int_c^t p \, dt\right) \quad (I.17)$$

donde p es la probabilidad media que una dada molécula reaccione. En transformaciones en estado sólido es frecuente tener velocidades de nucleación dependientes de distintas potencias del tiempo ($p \propto t^\beta$, $\beta = 1, \dots, n$), lo que llevaría a ecuaciones como la (12).

El parámetro n en la formulación de Avrami tiene un espectro de valores discretos: $n=1$ en el caso de un crecimiento unidimensional, $n=2$ bidimensional, etc..

Suponiendo una velocidad de nucleación constante k_1 , el parámetro n será fijado por la suma de dos contribuciones como: $n = \lambda + \beta$, en donde λ será la dimensionalidad del

crecimiento nuclear y β estará dado por la potencia temporal de la ley de nucleación.

1.3 Transformaciones Topotácticas.

Una clase importante de transformaciones en estado sólido, son las llamadas topotácticas. El término topotáctico está definido estrictamente de una manera fenomenológica, basada en la observación experimental de relaciones estructurales entre las fases intervinientes en la transformación. Puede clasificarse a las reacciones topotácticas dentro de ciertos grupos sin hacer ninguna suposición sobre el mecanismo a nivel atómico.¹⁹

Es común observar determinadas relaciones entre las orientaciones cristalográficas entre las fases producto y reactante. Frecuentemente, dichas relaciones de orientación están determinadas por otras entre las estructuras cristalinas de las fases original y producto, aunque la existencia de estas últimas relaciones no es necesariamente un prerequisite. Aún existiendo este tipo de relación cristalográfica, para poder decidir acerca del carácter topotáctico de la reacción, se requiere un cuidadoso análisis y combinación de diversas técnicas experimentales.

Desde un punto de vista fenomenológico, un proceso es llamado topotáctico si el sólido producto del proceso se forma en una, o algunas, orientaciones cristalográficamente

equivalentes relativas a la fase original como consecuencia de una reacción química o una transformación, y si esta relación se encuentra a través de todo el volumen del cristal original. Es importante recalcar que esta definición es estrictamente fenomenológica, basada en la observación de la mutua orientación entre las dos fases. No involucra ninguna suposición o interpretación concerniente, por ejemplo, al mecanismo de reacción a nivel atómico. La interpretación de la topotaxis es posible después de un concienzudo estudio adicional, involucrando técnicas de microscopía óptica o electrónica, determinación completa de la estructura cristalina de las fases involucradas y por supuesto un exacto análisis térmico cuantitativo.

Una clasificación de los fenómenos topotáticos los divide en dos grandes grupos: aquéllos en los que podemos encontrar unidades estructurales en común, o aquéllos en los cuales sólo aparecen similitudes de dimensión en ciertos planos cristalinos. Dentro del primer grupo podemos clasificar los tipos de procesos topotáticos en tres clases, teniendo en cuenta la dimensionalidad espacial de estas unidades:

- a).- tridimensionales (arreglos de átomos o iones o redes rígidas)
- b).- bidimensionales (capas o placas)
- c).- unidimensionales (cadenas de átomos)

En general, estas unidades permanecen en las orientaciones cristalográficas originales, y frecuentemente se concluye

que las mismas no sufren alteración aunque ocasionalmente son débilmente modificadas durante la formación primaria de núcleos de producto en la matriz del reactante. Hay escasos ejemplos de procesos que ocurren con un mecanismo de reconstrucción completa, en los que estas unidades estructurales son desarmadas, reconstruyéndose en nuevas orientaciones específicas bien definidas. Este tipo de reacciones posiblemente puedan considerarse en el otro grupo de la clasificación.

Como habíamos dicho, dentro del segundo grupo de procesos topotácticos, las fases original y producto solo exhiben similitudes de dimensión en ciertos planos de red. Esto favorece la nucleación *epitáctica* del producto en orientaciones específicas. Como es claro, este último grupo tiene todas las características de los procesos topotácticos.²⁰

I.4.- Hidratos Cristalinos.

I.4.1.-Generalidades.

Aunque las deshidrataciones de hidratos cristalinos no son inherentemente diferentes a otras transformaciones de fase, la gran cantidad de hidratos, las relaciones estructurales entre las fases sólidas involucradas, y la relativa facilidad con que ocurren las transiciones, hace de estos procesos un grupo de reacciones muy adecuadas para el

estudio experimental sistemático de reacciones en estado sólido. A ello debe sumarse el alto interés práctico de muchos sistemas inorgánicos y orgánicos. Las deshidrataciones de hidratos orgánicos, como el del presente trabajo, no fueron intensamente estudiadas como las deshidrataciones de hidratos inorgánicos.

La deshidratación de hidratos cristalinos es un proceso endotérmico reversible. Una de las consecuencias de esta reversibilidad es la influencia que tiene la fase producto sobre el escape del agua de la zona de reacción, puesto que este residuo formado tiende a disminuir, en mayor o en menor grado la velocidad de difusión del agua de la interfaz de reacción; este efecto es conocido como impedancia²¹, y es una de las supuestas causas del efecto Smith-Topley que posteriormente trataremos. Debido a la reversibilidad, la adsorción del agua que evoluciona desde la zona de reacción por material deshidratado adyacente puede influenciar significativamente la velocidad global de reacción medida.

Para una formulación del mecanismo de reacción es necesario una buena caracterización de las fases intermedias que intervienen en el proceso. Esto puede dificultarse en gran medida debido a que en muchos casos la fase anhidra puede ser amorfa o pseudomorfa con la fase hidratada; además de la posibilidad de un posterior proceso de recristalización de la fase anhidra.

Es importante destacar que la eliminación de agua en un número importante de compuestos se produce a través de la

formación intermedia de uno o más hidratos inferiores. La deshidratación en pasos y la recristalización retardada pueden relacionarse entre sí y variar con las condiciones de reacción reinantes, particularmente con la presión de vapor del medio.

Un ejemplo clásico de lo anterior, es el caso del sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Este compuesto a bajas temperaturas y en alto vacío se deshidrata formando sulfato de cobre anhidro (CuSO_4) amorfo, pero en presencia de una pequeña cantidad de vapor de agua un hidrato intermedio, trihidrato, puede ser observado²².

Todas estas variables en una deshidratación hacen necesaria la conjunción de diversos métodos experimentales para su estudio.

I.4.2.-Efecto Smith-Topley. (S-T)

En la curva de velocidad de deshidratación (dc/dt) isotérmica vs. la presión vapor de algunos sólidos cristalinos, se observa una estructura de máximos y mínimos

locales en la región de bajas presiones de vapor (fig 1.2).

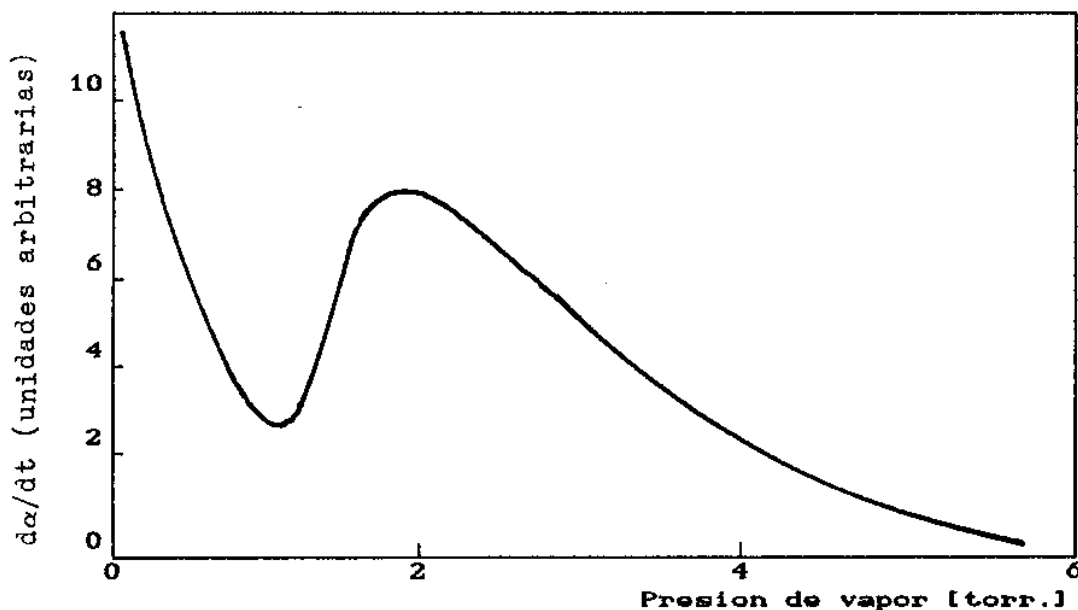


Fig. 1.2 Representación esquemática de la variación de la velocidad de deshidratación, en ciertos hidratos cristalinos en los cuales se observa el efecto S-T.

Este comportamiento es denominado efecto Smith-Topley²³ (S-T), por que fue originalmente reportado por esos autores en el estudio de la deshidratación del $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Este fenómeno es observado en deshidrataciones de hidratos cristalinos, posiblemente relacionado con la reversibilidad de tales reacciones en sólidos. Una lista representativa de los compuestos en donde este comportamiento puede observarse, se encuentra en el trabajo de Bertrand y otros²⁴.

Un modelo de mecanismo sencillo del efecto S-T no fué aceptado como de validez general hasta el momento. Sin embargo, existen varios intentos de explicar este fenómeno

como producto de diferentes causas; posteriormente se enumerarán las principales características de estos modelos. La dificultad en explicar el efecto S-T, se puede deber a la concurrencia de varias de estas causas en la producción de este efecto, o la posibilidad de algún comportamiento intermedio entre éstas.

i) Efecto de la adsorción de agua.

Smith-Topley, en su primera descripción del comportamiento por ellos observado, consideran el efecto de la adsorción de agua en la interfaz de reacción sobre la velocidad de transformación. El efecto del agua adsorbida sobre el escape del agua de la interfaz, es de esperar que esté relacionado con el grado de cubrimiento de la superficie por moléculas de agua, puesto que las fuerzas de ligadura superficial serán perturbadas por las moléculas de agua adsorbidas en sitios próximos. En resumen, las barreras de potencial que deberán sortear las moléculas de agua para escapar del sólido serán fuertemente influenciadas por la configuración de las moléculas adsorbidas sobre la superficie, en la zona de la interfaz de reacción. El grado y la forma de recubrimiento estará determinado por la condición local próxima al equilibrio entre las distintas especies en que podemos clasificar al agua en esa región, de interfaz, adsorbida y vapor. Un tratamiento cuantitativo del efecto producido por la adsorción, no es posible sin el difícil conocimiento cuantitativo de distintos factores: población, espaciado y disposición de las distintas especies

en la interfaz de reacción.

ii) Recristalización del producto. (Impedancia).²⁵

Otra posible causa del efecto S-T, fue originalmente identificada por Volmer y Seydel²⁶, como producido por los cambios en la estructura de la capa de producto, a través de la cual el agua producida por la reacción en la interfaz debe difundir.

En condiciones de alto vacío el escape de agua se realiza sin ningún impedimento a través de una capa de sólido, frecuentemente amorfo o pseudomorfo. A bajas presiones de vapor, comienza a adsorberse en la superficie de los muy delgados canales (del orden molecular) que atraviesan la capa de producto, dificultando el movimiento de las moléculas de agua. Esto daría cuenta del mínimo observado en la velocidad de reacción. A mayores presiones de vapor, hay suficiente cantidad de agua como para promover una recristalización del producto, a través de un proceso de nucleación y crecimiento. Esta recristalización del producto generará la formación de canales más grandes, quebraduras o poros, a través de los cuales el agua podrá escapar con mayor facilidad.

iii) Efecto de la transferencia de gases y calor en la zona de interfaz.

En este modelo del comportamiento S-T, desarrollado por Bertrand²⁷, se atribuye este efecto al desarrollo de inhomogeneidades locales en la zona de interfaz, debidas al apartamiento de las condiciones de reacción en dicha zona.

La disminución en la velocidad de reacción es atribuida a ese apartamiento local en el nivel de las fronteras entre los granos microscópicos dentro del microdominio de la interfaz de reacción. Es bien conocido que, la deshidratación de cristales de gran tamaño produce un efecto de autoenfriamiento. Pero no se conoce mucho sobre el efecto local de la transferencia de gas y calor durante la reacción, particularmente en la proximidad de la zona de contacto producto-reactante.

Bertrand y coautores muestran en su estudio de varias deshidrataciones de sales cristalinas ($\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{Ba}_4\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), en un amplio rango de P_v y temperaturas, que el efecto S-T ocurre en cada una de ellas en un bien definido intervalo de temperaturas. En la discusión de estos resultados²⁸, los autores consideran que este efecto no es una característica solamente de un restringido grupo de hidratos. Puesto que observan su ocurrencia en deshidrataciones de muy distinta naturaleza, distinto tipo de producto: amorfo, cristalino, de menor grado de deshidratación; y de distintos tipos de control: químico en la interfaz, o difusional. También observa que el grado de efecto S-T en estos sistemas no es muy diferente; lo que indicaría que el factor controlante de este comportamiento es relativamente insensible a la naturaleza y propiedades químicas del compuesto reactante. De estas observaciones los anteriores autores concluyen que el comportamiento S-T está determinado por la difusión de

calor y vapor, en el nivel del microdominio de la interfaz de reacción, aunque estos apartamientos altamente localizados de las condiciones de reacción, no son efectivamente investigados experimentalmente.

iv) Diferentes formas de crecimiento nuclear.

En distintos trabajos, se han observado diferentes formas de crecimiento nuclear dependiente de las condiciones de reacción, observándose diferentes velocidades de avance de la interfaz para los distintos tipos de núcleos. En este tipo de modelado, el efecto S-T se ascribe a la existencia de distintos caminos para la reacción, cuyas velocidades tienen distintas dependencias con la P_v .

En resumen, las distintas explicaciones del efecto S-T sugieren que los cambios en la interfaz de reacción debidos a los siguientes factores pueden ejercer un apreciable control sobre la velocidad de reacción: (i) participación de una etapa de adsorción intermedia, (ii) reorganización de la fase producto, (iii) desequilibrio local, (iv) caminos alternativos de reacción.

1.5 Breve reseña de los métodos experimentales de estudio de las transformaciones en estado sólido.

Una parte importante del estudio de las transformaciones en estado sólido implica el análisis y caracterización de

los mecanismos cinéticos que la controlan. Existen una serie de técnicas experimentales que se utilizan para la caracterización del proceso de transformación; la lista de éstas es bastante extensa. Las técnicas más frecuentemente usadas son las siguientes:

a) Medidas de pérdida de masa:

El desarrollo de modernas microbalanzas permite observar el cambio de masa durante una transformación en la cual hay una evolución de una fase gaseosa durante el progreso de la transformación²⁹, en condiciones muy controladas que permiten minimizar la influencia de los fenómenos de transporte de materia y calor en la masa reactante.

En las mediciones cuantitativas de la cinética de transformaciones en estado sólido, llevadas a cabo termogravimétricamente, conviene distinguir dos tipos de experimentos claramente diferenciables. Uno de los métodos más tradicionalmente usado, conocido como método isotérmico, es el de seguir el progreso del proceso, manteniendo la muestra a una temperatura constante.

La condición de isotérmico es una idealización no alcanzada en la práctica, ya que es necesario un tiempo finito para que la muestra a estudiar alcance la temperatura a la cual se estudiará el proceso. Esta dificultad puede ser relativizada a través de un buen arreglo experimental.

Los métodos isotérmicos producen la información más fácilmente interpretable, ya que la temperatura ejerce una profunda influencia sobre toda la gama de fenómenos

cinéticos y dicha influencia es estudiada por separado, realizando mediciones sucesivas a diferentes temperaturas.

Los inconvenientes del método están asociados con la dificultad de alcanzar la temperatura de medición en un lapso suficientemente breve como para que la reacción no avance apreciablemente. Además, la obtención de resultados a distintas temperaturas puede implicar un trabajo largo y tedioso.

El método isotérmico puede sofisticarse, como en el método de salto de temperatura. Aquí la muestra se somete a un proceso en el que la temperatura del sistema es bruscamente cambiada, pasando de un valor T_1 a otro T_2 . Se pueden así obtener datos experimentales en condiciones isotérmicas a T_1 , T_2 , ..., etc. sucesivamente y en un solo experimento.

El otro método, conceptualmente muy diferente, es el de someter a la muestra a un cambio de temperatura controlado. El cambio se programa a menudo con una rampa constante de temperatura. En estos experimentos anisotérmicos, la velocidad de transformación química está modulada por la velocidad de cambio de temperatura. En los casos más sencillos, es posible un análisis de los resultados que conduce a valores de energías de activación con menor esfuerzo que en el caso anterior.

Los métodos anisotérmicos tienen escasa utilidad para estudios mecanísticos detallados.

b) Métodos de difracción:

La difracción de rayos x, electrones y neutrones se usa para caracterizar las estructuras de las fases intervinientes en el proceso, además de proveer un medio de identificar de los productos sólidos intermedios y finales. Sumado a este análisis cualitativo, estas técnicas, en sistemas particulares, pueden usarse de forma cuantitativa para determinar la cantidad de una fase presente en alguna etapa del proceso.^{30,31}

En la actualidad, ningún estudio de mecanismos de transformación de fase en sólidos puede considerarse completo si no incluye un análisis detallado de las estructuras de las fases reactantes y productos, ya que dicho análisis es el único que puede permitir conocer los desplazamientos atómicos involucrados en la transición (ver parágrafo I.3).

c) Observación microscópica:

Las técnicas de observación microscópica como la electrónica de barrido (MEB), óptica común y de luz polarizada, permiten la descripción cualitativa del progreso de la transformación. En sistemas particulares, también permiten una descripción cuantitativa.

La utilización de la microscopia electrónica de barrido, presenta la ventaja de la observación de la transformación en su etapa más temprana. El alto vacío y el bombardeo de electrones, limita seriamente la utilidad de la técnica en el caso de muestras inestables, como lo son la mayoría de los hidratos. Esto puede ser de minimizado por el uso de un

"dedo frío". Una técnica complementaria útil para evitar los problemas antes descritos es la de replicación³². Para ello debe obtenerse una réplica plástica de la superficie, tratando una partícula parcialmente transformada con una solución que contiene un plastificante adecuado y removiendo posteriormente la partícula (por ejemplo por disolución). Este procedimiento presenta el defecto de ser destructivo de la muestra, evitando la observación posterior del progreso de la reacción.

Referencias del capítulo I

- 9 A.K. Galwey y G.G.T. Guarini, J. Chem. Comm. (1978) 273.
- 10 M.J. Ridge y G.A. King, J. Am. Cer. Soc, 55 (1972) 112.
- 11 P.W.M. Jacobs y F.C. Tompkins, en "Chemistry of the Solids State"; W.E. Garner (editor), Butterworth, Londres, 1955, Capítulo 7.
- 12 P. Barret, "Cinétique Hétérogène ", Gauthier-Villar, Paris (1973).
- 13 W.E. Garner y T.J. Jennings, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 209 (1951).
- 14 A. Wischin, Proc. R. Soc. London, Ser. A ,172 (1939) 314.
- 15 M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103, (1939); 8, 212, (1940); 9, (1941), 177.

- 16 W.A. Johnson y R.F. Mehl, Trans. AIME, 135, (1939), 416.
- 17 K.L. Manpel, Z. Phys. Chem. A187, (1940), 43, 235.
- 18 B.V. Erofe'ev, C. R. Dokl. Acad. Sci. URSS, 52 (1946), 511.
- 19 H.R. Oswald y J.R. Günter "Structural Relations in Solid State Reactions" en Reactivity of Solids, Proceedings of 10th International Symposium on Reactivity of Solids, Dijon, 27-31 de agosto 1984, P. Barret y Louis-Claude Dufour (editores); Elsevier, Amsterdam (1985).pag. 101.
- 20 J.M. Robertson y A.R. Ubbelohde, Proc. Royal Soc. A167, 36 (1938), 36.
- 21 W.E. Garner (editor), "Chemistry of Solids State", Butterworth, Londres 1955, pag 232.
- 22 J. Colvin y J. Hume Trans. Faraday Soc 34 (1938) pag. 969.
- 23 B. Topley y M.L. Smith, J. Chem. Soc., (1935) 321
- 24 G. Bertrand, M. Lallemand y G. Watelle-Marion, J. Inorg. Nucl. Chem., 36 (1974) 1303.
- 25 Referencia 21.
- 26 M. Volmer y G. Seydel, Z. Phys. Chem 179 (1937), 153.
- 27 G. Bertrand, M. Lallemand y G. Watelle-Mariom, J. Inorg. Nucl. Chem., 36 (1974) 1224.

- 28 G. Bertrand, M. Lallement, A. Mokhlisse y G. Watelle-Marion, J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 819, y Referencia 27.
- 29 C.J. Keatch and D. Dollimore, "An Introduction to Thermogravimetry", Heyden, Londres, 2da. Edición, 1975 pag 66
- 30 A.J.E. Welch, en W.E. Garner (Editor), Chemistry of Solid State, Butterworth, Londres, 1955 Capítulo 12.
- 31 M. Blesa, M. Mijalchik, G.E. Rigotti y Villegas, React. Solids, en prensa.
- 32 A.K. Galwey et al., Nature, (1980).