



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“Predicción del tiempo de
relajamiento en la transición vítrea a
partir del comportamiento del calor
específico en función de la
temperatura”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

F Í S I C O

PRESENTA

Daniel Wenceslao Lechuga Ballesteros

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Patricia Goldstein Menache

Ciudad Universitaria, México D.F.

Julio de

285583

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES
FACULTAD DE CIENCIAS
UNAN

2000



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

24 de Junio de 1999

Mat. Margarita Chávez Cano
Jefa de la División de Estudios Profesionales
Facultad de Ciencias UNAM
Presente

Me permito comunicarle que el jurado asignado al alumno **LECHUGA BALLESTEROS DANIEL WENCESLAO** con número de cuenta **7909526-6** para revisar su tesis de la carrera de Física intitulada

“Predicción del tiempo de relajación en la transición vítrea a partir del comportamiento del calor específico en función de la temperatura”

está conformado por:

Titular: Dra. Patricia Goldstein Menache (Director de tesis)
Facultad de Ciencias UNAM

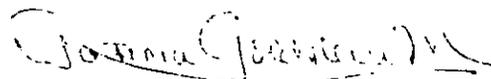
Titular: Dr. Eugenio Ley Koo
Instituto de Física UNAM

Titular: Dr. Luis Felipe del Castillo
Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM

Suplente: Dr. Guillermo Pulos Cárdenas
Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM

Suplente: M. en C. Susana Orozco Segovia
Facultad de Ciencias UNAM

Atentamente



Dra. Patricia Goldstein Menache
Coordinadora de Licenciatura

“Predicción del tiempo de relajamiento en la transición vítrea a partir del comportamiento del calor específico en función de la temperatura”

- La Transición Vítrea
- Modelos Entrópicos
- Comportamientos Teóricos de C_p
- Comportamientos Experimentales de $C_p(T)$
- Tiempos de Relajación

A la Dirección General de Apoyo a Programas Académicos
por la ayuda brindada al desarrollo de la presente investigación
dentro del proyecto IN 106 7 97

Introducción

En años recientes se ha venido incrementando el interés por la denominada 'transición vítrea' dado el desarrollo tecnológico que brinda la capacidad de hacer mediciones apropiadas que permiten una mejor valoración de la fenomenología, y asimismo la aplicabilidad de materiales en estado vítreo en diversas ramas industriales.

Una de las aplicaciones, actualmente en investigación para su ulterior aplicación, es el uso de sustancias orgánicas en estado vítreo como excipientes para los medicamentos, tal es el caso de las sustancias llamadas Sucrosa o Sacarosa y Lactosa, ambas son azúcares; la primera es el azúcar más común en los organismos vivos y la segunda ha sido utilizada ampliamente en la preparación de alimentos infantiles.

El interés de la industria farmacéutica, centrado en aumentar la duración activa de sus productos hechos con bases proteínicas, relacionado directamente con el tiempo de almacenamiento de los medicamentos, ha dirigido la atención de sus investigadores hacia el estado vítreo.

El método para encapsular proteínas más utilizado es el de "congelar en seco", teniendo en muchas ocasiones la consecuencia, al evaporarse el vehículo, de que las cadenas proteicas se degraden en sitios activos que son cruciales para la actividad del medicamento.

Varios investigadores han observado que los azúcares estando en estado vítreo, pueden contener a las proteínas, con las ventajas de que este estado amorfo que induce rupturas en los enlaces de las cadenas proteínicas, y además las mantiene, prácticamente, en la inmovilidad del sólido.

Aunque actualmente aún se desconoce el mecanismo por el cual los azúcares preservan a las proteínas, el desarrollo de las investigaciones, a base de ensayo y error, ha dado resultados positivos que impulsan la búsqueda, dados los retos que se tienen como el de alcanzar la capacidad de evitar cambios químicos y/o físicos en los medicamentos aún a temperaturas tan altas como 40°C.

Un ejemplo de la utilidad alcanzada lo provee el hecho de que "Pharmacia Biotech" ha estado utilizando una solución de Sucrosa, 'Pafra', para preservar los productos de manipulación de DNA que elaboran; asimismo la posibilidad de almacenar al bacteriófago lambda a temperatura ambiente, siendo que anteriormente era necesario preservarlo a -80°C.

El abatimiento de las necesidades de almacenamiento refrigerado-energía y espacio- la reducción del impacto ambiental por la no utilización de sustancias congelantes para el transporte de los materiales y por tanto la reducción en gastos, son los beneficios colaterales que aporta esta innovación.

El punto, por tanto, para los investigadores es aumentar el tiempo de estabilidad del meta-estado vítreo a una temperatura ambiente, para ello las variables importantes relacionadas son la temperatura y la humedad relativa.

Dado el acceso a los datos que se están generando y como contribución al entendimiento del fenómeno se realiza la presente investigación.

La intención principal de este trabajo es la equiparar la predicción teórica de un modelo termodinámico básico-desarrollado por Adam y Gibbs, en el que se relaciona la entropía con los tiempos de relajación- con los resultados de las investigaciones experimentales del comportamiento de la capacidad calorífica y los tiempos de relajación, con el fin de elucidar la vialidad de este modelo en la descripción de los sucesos que se miden, para su posible interacción con la línea de investigación que actualmente se lleva a cabo.

El reporte de la investigación se presenta en cinco capítulos, que se listan a continuación:

Capítulo I	"La transición vítrea"
Capítulo II	"Modelos entrópicos"
Capítulo III	"Comportamientos teóricos de C_p "
Capítulo IV	"Comportamientos experimentales de C_p "
Capítulo V	"Tiempos de relajación"

El primer capítulo contiene generalidades respecto a la transición y estado vítreos, mostrando un esbozo histórico de las diversas líneas de investigación respecto a la comprensión de este fenómeno.

El segundo capítulo trata sobre el modelo desarrollado inicialmente por los autores Adam y Gibbs, en el que se enfoca la atención sobre la variable termodinámica entropía, en el exceso que de ésta se presenta, durante el estado vítreo, respecto al estado cristalino, relacionándola con el tiempo de relajación, mediante el cálculo de la probabilidad de configuraciones que internamente puede adoptar el sistema.

El tercer capítulo es un análisis cuantitativo de tres aproximaciones teóricas al modelo descrito anteriormente, a partir de la suposición del comportamiento teórico de la capacidad calorífica:

La primera de ellas es la utilizada por Adam y Gibbs, en la que se usa como hipótesis que, durante la transición vítrea, la diferencia en la capacidad calorífica es constante, esto es,

$$\Delta C_p = C_{p(\text{liq})} - C_{p(\text{vit})} = \text{constante}$$

La segunda hipótesis ha sido desarrollada por los autores P. Goldstein, F. Del Castillo y L.G. Colín a partir de la investigación desarrollada anteriormente por Gibbs y Di Marzio, donde la suposición es que la capacidad calorífica puede ser descrita analíticamente por una expresión del tipo:

$$\Delta C_p = A/T + BT + CT^2 \quad \text{con } A, B, C > 0$$

Y la tercera hipótesis utilizada es el resultado que reporta Van Krevelen (1991) a partir de mediciones en las que caracteriza a los polímeros, concluye que el comportamiento de la capacidad calorífica para temperaturas superiores a la de transición vítrea, es lineal, es decir, es de la forma:

$$\Delta C_p = C_0 + C_1 T$$

Utilizando las tres hipótesis anteriores se realiza una comparación de tiempos de relajación calculados a partir de la incorporación, para cada caso de la entropía (como integral logarítmica de C_p respecto de T) en la formulación de Adam y Gibbs.

El cuarto capítulo es la recopilación de los resultados experimentales obtenidos en la compañía farmacéutica Inhale, donde se tienen mediciones de $C_p(T)$ mediante la técnica MDSC tanto para Sucrosa como para Lactosa, y mediciones del tiempo de relajación.

En el capítulo cinco se realiza el cálculo de las funciones analíticas que describen el comportamiento de $C_p(T)$ —mediante técnica computacional— así como la determinación analítica de la entropía y el cálculo teórico de los tiempos de relajación. Dada la disponibilidad de datos de esa última variable $t(T)$ para la sustancia Lactosa, se hace una comparación de la curva teórica con la curva que ajusta a los datos, y se discuten los resultados.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de la presente investigación son principalmente la comprensión de la validez y de los alcances del análisis de la

transición vítrea de los azúcares Sucrosa y Lactosa mediante la modelación entrópica, teniéndose asimismo predicciones de tiempo de relajamiento que podrán compararse con mediciones ulteriores.

La contribución realizada es, pues, la de brindar un elemento teórico más en el análisis que los investigadores de medicamentos realizan, así como el ejemplo de un ejercicio de adecuación de una investigación experimental a una teoría general, para la transición vítrea.

CAPÍTULO 1

La Transición Vitrea

La termodinámica, en su análisis fenomenológico de los sistemas físicos, parte desde un punto de vista macroscópico y se interesa esencialmente en los fenómenos asociados a cambios en la temperatura y variables asociadas a ésta, mecánicas, eléctricas, magnéticas y aún químicas.

Las magnitudes que se manejan en la termodinámica clásica son medibles macroscópicamente, es decir, en una escala tal que la materia se puede considerar como continua. El desarrollo de las teorías moleculares, interpretando a las magnitudes macroscópicas como la suma estadística de magnitudes microscópicas asociadas a características de los constituyentes, desembocó en el establecimiento de la Termodinámica Estadística que permitió dar sustento de interpretación física a las leyes clásicas.

En termodinámica, como en mecánica, se denomina como sistema a un conjunto de objetos teniendo en cuenta, eventualmente, la acción ejercida por el medio que lo rodea. Si a través del tiempo el sistema se mantiene macroscópicamente inalterado se dice que está en equilibrio, y a cada estado de equilibrio le corresponden valores determinados de las magnitudes físicas que pueden ser asociadas con el sistema. Las magnitudes físicas sirven así como parámetros para caracterizar o definir los sistemas; la elección de los parámetros depende del problema a estudiar.

Si enfriamos un líquido por debajo del punto de fusión (T_m) sin que ocurra cristalización, tenemos lo que se llama un líquido sobreenfriado, el cual presenta incremento en la viscosidad proporcional al decremento de la temperatura.^(1,1) Un sistema sobreenfriado puede mantenerse casi indefinidamente en ausencia de un núcleo congelante excepto dentro de un intervalo de temperatura, en donde se manifiesta inestable relativo al estado cristalino.^(1,2)

Debajo de cierta temperatura, denominada T_g , se tiene el llamado estado vítreo; la conversión de un sobreenfriado en un vítreo está relacionada con un cambio de 2 a 3 órdenes de magnitud, en el tiempo de relajación molecular (típicamente entre 0.1 y 100 segundos).^(1,3)

Es decir, la conversión de un sistema no cristalizado, de un líquido sobreenfriado, en un vidrio está asociado con el tiempo en que el sistema tarda en volver a presentar propiedades características de los líquidos, dado que, no obstante el estado vítreo tiene arreglo molecular semejante al estado líquido —esto es, carece de orden tridimensional— muestra propiedades similares a los sólidos: el

Para las llamadas transiciones de fase, esto es, cambios de estado: sólido-líquido, líquido-gas, etc., existe una formulación debida primeramente a Ehrenfest. ^(1.5)

Dentro de la clasificación de las transiciones de fase, se definen como de primer orden a la fusión y a la sublimación, donde sucede que tanto la presión P como la temperatura T permanecen constantes, es decir $dP = dT = 0$, mientras que la entropía y el volumen varían.

De hecho, cualquier cambio de fase que satisfaga las siguientes condiciones:

- 1) Se tienen cambios tanto en la entropía como en el volumen, y
- 2) Las derivadas de 1^{er} orden de la función de Gibbs presentan discontinuidades,

se clasifican como, cambio de fase de primer orden.

Estas condiciones ocurren tanto a la sublimación como a la evaporación mostrando el aspecto típico tanto de la curva de presión de vapor, como el de la curva de sublimación.

Similarmente se denomina, una transición de fase de segundo orden a aquella en la cual las primeras derivadas de la función de energía libre de Gibbs $G(T)$ son continuas en la transición pero simultáneamente cualesquiera de las segundas derivadas κ , C_p , β , etc. presente discontinuidad en la transición.

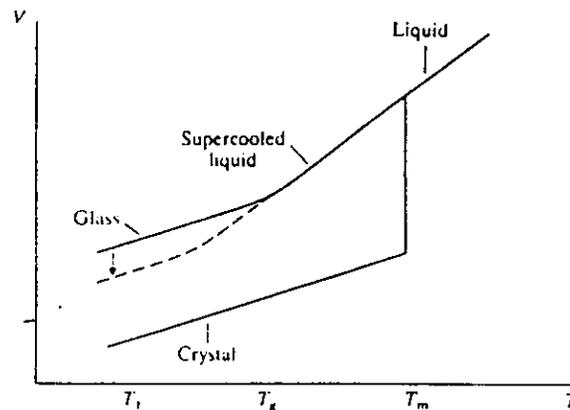
Las transiciones tales como la sublimación, vaporización y fusión se han denominado de primer orden, porque las derivadas de primer orden de la función de Gibbs $S = - \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P}$, $V = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T}$, experimentan variaciones finitas durante el cambio de fase. Pero existen otros cambios de fase en los cuales tanto la entropía como el volumen no varían durante la transición, en tales cambios de fase tanto la temperatura T, como la presión P, la función de Gibbs G, la entropía S y el volumen permanecen invariables y por lo tanto las funciones de energía H, V, y F tampoco cambian. Si se presentan variaciones finitas en las variables calor específico C_p , dilatación volumétrica β , y en el coeficiente de compresibilidad κ , se tiene un cambio de fase de 2^o orden, puesto que:

$$C_p = - \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_{P} \quad \kappa_T V = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right] \quad \beta V = \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right] \dots\dots\dots (1.1)$$

Es decir C_p , β y κ son proporcionales a las segundas derivadas parciales de G.

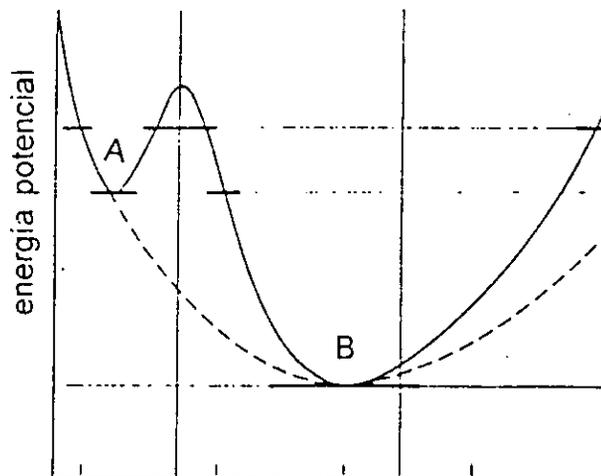
La anterior distinción fue propuesta primeramente por Ehrenfest y en la siguiente figura se puede apreciar el comportamiento esperado para las funciones G y S en una transición de este tipo:

incremento de la viscosidad ($\eta \sim 10^{14}$ poises) le da apariencia al sistema de estar 'congelado' en lo que respecta a su movilidad interna. Si se miden propiedades termodinámicas (por ejemplo capacidad calorífica) de un líquido sobreenfriado, durante el proceso de enfriamiento del sistema, se observa un significativo cambio en la magnitud del tiempo de relajación cuando los valores de la temperatura son cercanos a T_g , tardando cada vez más tiempo en recuperar las características de líquido; de modo que la propiedad medida (v.g. capacidad calorífica) cambia de valores parecidos a lo que representa en la fase líquida, a valores que se acercan más a los que presenta en la fase sólida, en un angosto intervalo de temperatura.

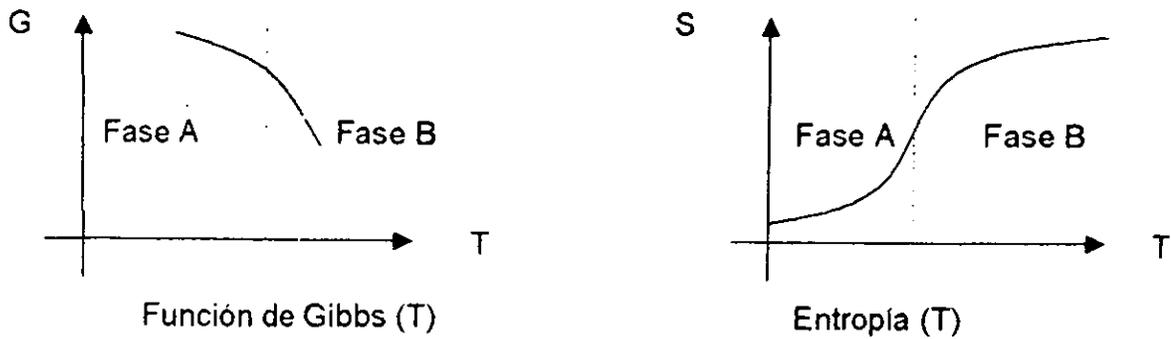


[F 1.1] Al enfriar el sistema lentamente puede ser llevado debajo del punto de fusión, T_m sin que cristalice conservando sus propiedades más similares al estado líquido que al sólido —en este caso el volumen— tal es la situación del estado vítreo (Elliot 1990)

Si bien, el estado vítreo no puede considerarse como un estado termodinámico, puede ser visto como un transitorio estático que se presenta como inestable relativo al estado sobreenfriado tal como el sobreenfriado es inestable relativo al estado cristalino. (12)



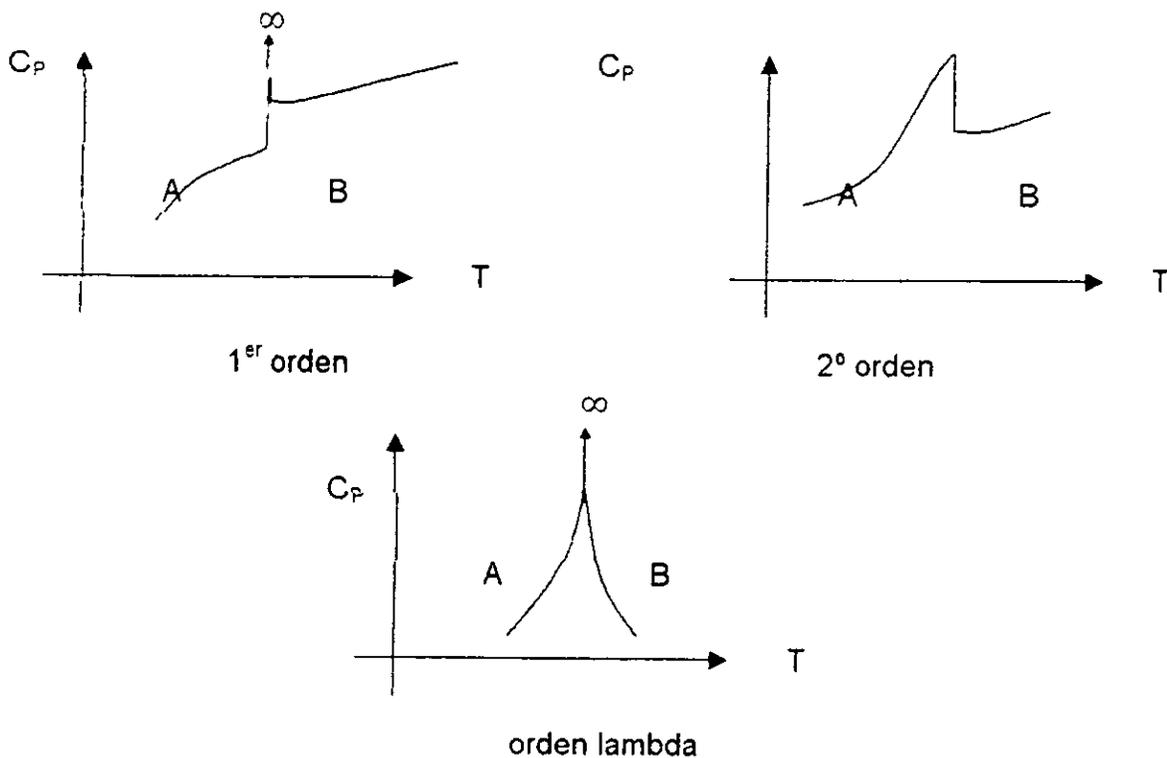
[F 1.2] El estado vítreo puede considerarse como la condición de una partícula en la región A donde tiene una relativa estabilidad (metaestable). si la barrera de potencial es rebasada tenderá a la posición B



[F. 1.3] Función de Gibbs y Entropía para una transición de fase de 2° orden

No obstante se pudiese esperar que existan muchos casos de cambio de fase de 2° orden, no es así, pues con mediciones muy precisas se ha llegado a la conclusión de que quizás sólo haya un ejemplo de transición de 2° orden, siendo éste el cambio de conductividad normal a super conductividad en presencia de campo magnético nulo.

La siguiente figura muestra gráficamente los comportamientos comparados de $C_p(T)$ para tres tipos de transición termodinámica.



[F. 1.4] En el primer caso, tenemos que C_p permanece finito hasta la temperatura del cambio, donde, sin previo aviso se hace infinito sólo si existe una mínima porción en la otra fase, en tanto que en la transición lambda, aun antes del cambio de fase el comportamiento del sistema parece 'anticipar' el cambio

Respecto a la pretensión de considerar la transición vítrea como transición termodinámica de segundo orden, podemos hacer las siguientes consideraciones: una transición de fase de segundo orden se distingue por el hecho de que las variables termodinámicas extensivas de primer orden son continuas durante la transición.

Así que, por ejemplo, la entropía de ambas fases (líquida y vítrea) debe ser igual en la transición, esto es $S_1 = S_2$.

Los cambios en la temperatura o en la presión deben ser tales que las dos fases permanecen en equilibrio, por tanto:

$$dS_1 = dS_2$$

en términos de derivadas parciales:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

Dado que la capacidad calorífica es $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ y haciendo uso de una de las relaciones de Maxwell, $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(-\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, tenemos que para la transición, es decir cuando $T = T_g$, se cumple que:

$$\frac{(C_{p2} - C_{p1})}{T} dT = - \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right\} dp \quad \dots\dots\dots (1.3)$$

Siendo que el módulo de dilatación volumétrica por definición es $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

entonces se tiene que:

$$\frac{(C_{p2} - C_{p1})}{T} dT = V \left\{ \beta_2 - \beta_1 \right\} dp \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

dado que:

$$\Delta C_p = C_{p2} - C_{p1}$$

$$\Delta \beta = \beta_2 - \beta_1$$

se obtiene:

$$\therefore \left(\frac{dT}{dp}\right)_{T_g} = VT \left\{ \frac{\beta_2 - \beta_1}{C_{p2} - C_{p1}} \right\} = VT \left(\frac{\Delta \beta}{\Delta C_p} \right) \quad \dots\dots\dots (1.5)$$

Por otro lado, si consideramos que asimismo el volumen no presenta discontinuidad en la transición, ie, $V_1 = V_2$ y que análogamente a la variación de la entropía:

$$dV_1 = dV_2$$

en términos de derivadas parciales:

$$\left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p dT \quad \dots\dots\dots (1.6)$$

por tanto $\left\{\frac{\partial V_1}{\partial T}\right\}_p - \left\{\frac{\partial V_2}{\partial T}\right\}_p dT = \left\{\frac{\partial V_1}{\partial p}\right\}_T - \left\{\frac{\partial V_2}{\partial p}\right\}_T dp \quad \dots\dots\dots (1.7)$

dado que el módulo de compresión isotérmica es $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

tenemos que: $V(\beta_1 - \beta_2) dT = -V(\kappa_2 - \kappa_1) dp$

$$\therefore \left.\frac{dT}{dp}\right|_{T=T_g} = \frac{\Delta\kappa}{\Delta\beta}$$

Se concluyen dos resultados importantes pues son medibles directamente:

$$\left.\frac{dT}{dp}\right|_{T=T_g} = VT \left\{ \frac{\beta_1 - \beta_2}{C_{p2} - C_{p1}} \right\} = VT \left(\frac{\Delta\beta}{\Delta C_p} \right) \quad \text{y} \quad \left.\frac{dT}{dp}\right|_{T=T_g} = \frac{\Delta\kappa}{\Delta\beta}$$

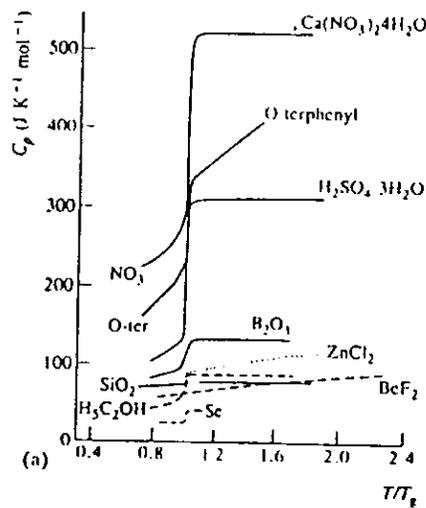
La validación experimental de las anteriores expresiones resulta parcial: puesto que, dentro del error experimental, se puede considerar comprobable la igualdad para $\left.\frac{dT}{dp}\right|_{T=T_g} = VT \frac{\Delta\beta}{\Delta C_p}$. Pero se tiene experimentalmente que los valores de $\frac{\Delta\kappa}{\Delta\beta}$ generalmente exceden las mediciones de $\left.\frac{dT}{dp}\right|_{T=T_g}$.

En 1973 Goldstein⁽¹⁶⁾ propuso que la razón por la cual la relación de Ehrenfest no se cumplía tenía que ver con que el volumen específico no dependía exclusivamente de la temperatura sino también de la presión de formación.

Como consecuencia de la verificación parcial esperada de la formulación se espera que vidrios preparados a alta presión muestren densidades más altas que las normales, en tanto que la entropía y la entalpía muestren comportamiento normal, pues la continuidad entrópica lleva a la ecuación $\left.\frac{dT}{dp}\right|_{T=T_g} = TV \frac{\Delta\beta}{\Delta C_p}$.

Las variables termodinámicas: entropía, entalpía y volumen, muestran continuidad a lo largo de la transición, pero presentan un cambio en la pendiente de la gráfica, por lo cual a la temperatura T_g debe haber una discontinuidad en las variables intensivas, tales como el coeficiente de expansión térmica $\beta_T = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p$ el coeficiente

de compresibilidad $K_T = -\left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T$, y la capacidad calorífica $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$; tal es el caso que en la gráfica muestra el comportamiento para diferentes sustancias.



[Fig. 1.5] En el comportamiento de $C_p(T)$ se observa una clara manifestación de la transición vítrea, aquí se grafica C_p vs T/T_g , a fin de normalizar la visualización del fenómeno (Elliott, 1990)

La temperatura de transición vítrea T_g , debajo de la cual un líquido sobreenfriado se considera vítreo, también ha sido definida en términos de viscosidad ($\eta \cdot 10^{12}$ Pa · s $\approx 10^{14}$ poises).^(1.7) Sin embargo, se ha observado que la temperatura T_g así definida varía hasta en un 20% dependiendo de la rapidez del enfriamiento.

Podemos, entonces, afirmar que, si durante el enfriamiento de un líquido no ocurre la cristalización entonces se llega al estado vítreo cuando el líquido pasa a través de la *transición vítrea* la cual es realmente un intervalo de temperaturas sobre el cual el sistema sale del equilibrio.^(1.6)

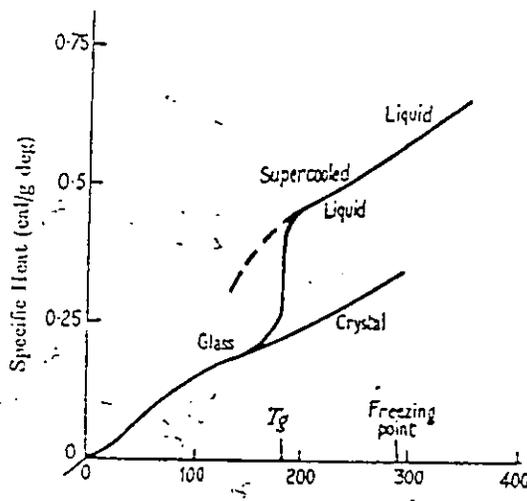
Un modo usual de definir la temperatura de transición vítrea T_g , con el fin de tener mayor precisión, es considerar la temperatura en la cual el comportamiento de la función $C_p(T)$ —Calor específico dependiente de la Temperatura— da inicio al salto característico de la transición vítrea cuando la muestra es calentada a una tasa de elevación de la temperatura de 10K/min, inmediatamente después de haber sido llevada al estado vítreo por enfriamiento con la misma rapidez de cambio de temperatura. Sin embargo, tal punto de vista no es adoptado por todos por lo cual no tiene la validez de convención internacional, aunque es muy utilizada esta definición por diferentes laboratorios que reportan valores para diversos líquidos moleculares con discrepancias menores a 2K. A esta definición le podemos llamar, temperatura de transición vítrea calorimétrica.^(1.6)

El fenómeno de la transición vítrea se presenta en muchos materiales amorfos así como en materiales que tienen fase cristalina por lo cual algunos autores sostienen que prácticamente todos los líquidos —excepto el líquido cuántico de

Helio— son susceptibles de ser llevados al estado vítreo mediante tasas de enfriamiento adecuadas (suficientemente altas).

Ya desde los años 20's el estado vítreo llamó la atención de los físicos por su aparente violación al teorema de Nernst (o la 3ª ley termodinámica) dado que si se extrapolan los valores de la entropía de un líquido sobreenfriado a temperaturas inferiores a T_g , se llega al punto en que la entropía del estado vítreo es menor que la del estado cristalino, lo cual es una flagrante violación a la 3ª ley, tal situación se denomina "la paradoja de Kauzmann".^(1.10) Para evitar esta paradoja se ha propuesto que debe haber un cambio abrupto en la pendiente de la curva de la gráfica de Entropía (T), es decir una transición de fase de 2º orden; de ser así, que a la temperatura de Kauzmann, T_K , se tuviera una transición vítrea termodinámica, entonces la transición vítrea observada en T_g sería sólo una manifestación cinética de la anterior.^(1.11) Lo que se afirma generalmente es que T_K es una temperatura límite, inalcanzable experimentalmente.^(1.12)

La importancia científica del estado vítreo fue inicialmente reconocida por Lewis y Gibson en 1920 cuando predijeron que los sistemas sobreenfriados podrían ser la excepción a la tercera ley de la termodinámica;^(1.13) su argumento realmente estaba equivocado, sin embargo, la consideración que ellos hicieron respecto a que los líquidos sobreenfriados podrían retener entropía —asociada a la mezcla de los componentes— aun en las más bajas temperaturas, fue corroborada experimentalmente por Wietzel en 1921 para sílice fundido y en 1923 por Gibson y Giauque para glicerol, sustancia para la cual se tuvo mediciones debajo de 10K en 1926 hechas por Simon y Lange, sus resultados, que son los típicos para una amplia gama de sustancias amorfas, se ilustran en la figura.



[F 1.6] Gráfica del calor específico de el glicerol $C_p(T)$ [cal / g] vs T [K] (Davies & Jones, 1953)

Como se observa, el calor específico del glicerol líquido muestra un rápido decremento al disminuirse la temperatura en un breve intervalo en las cercanías de 180K, debajo de esta temperatura el calor específico del glicerol sobreenfriado es prácticamente la misma que la del glicerol cristalino.

Los cálculos realizados mostraron que en las temperaturas más bajas logradas la entropía del sistema sobreenfriado excedía a la entropía del sistema cristalino por $\sim 5\text{cal/mol grado}$ así que el sistema parecía violar la tercera ley. ^(1.14)

Sin embargo, en 1930 Simon señaló que tal discrepancia podría eliminarse si la curva que muestra el comportamiento del calor específico siguiese la extrapolación hecha considerando valores de temperaturas más arriba de T_g , antes del repentino cambio, tal curva se muestra en línea discontinua en la figura.

Más adelante, Oblad y Newton, en 1937, mostraron que si la medición del calor específico se realizaba mucho más lentamente, se tenía que el típico descenso en la curva iniciaba a temperaturas menores, esto es, dependía de la velocidad de enfriamiento. ^(1.15)

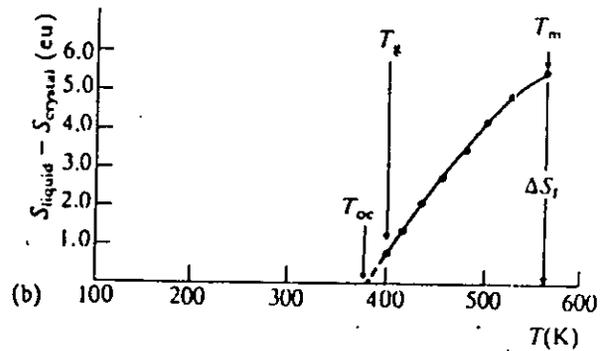
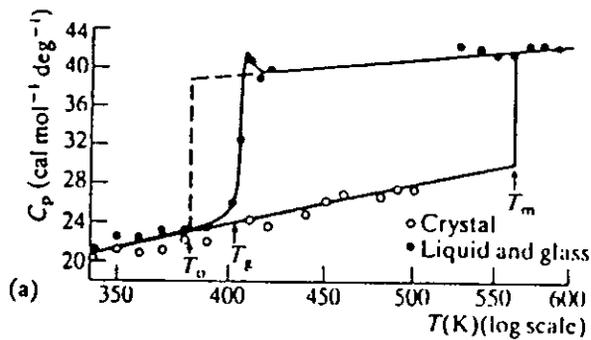
Por tanto esta fenomenología no puede ser considerada precisamente como una propiedad termodinámica del material puesto que depende del método utilizado para medir, particularmente de la escala de tiempo del experimento. Además las investigaciones mostraron la dependencia que el fenómeno muestra respecto a la presión.

Dado que el estado vítreo es amorfo, la entropía tiene un papel relevante para comprender la transición, puesto que tratamos con un sistema desordenado. Kauzmann en 1948 resaltó la influencia del comportamiento de esta variable en la transición, ya que en la mayoría de los materiales, el valor del calor específico es igual tanto para el estado vítreo como para el cristalino si se está en el intervalo de temperaturas $T > T_g$; y se deriva de las contribuciones vibracionales, el exceso del calor específico medido para el estado vítreo, estando a temperaturas $T < T_g$, es debido a los grados de libertad configuracional que el material posee al estar en estado sobreenfriado. ^(1.15)

Siendo que la tasa de enfriamiento influye en la magnitud de la temperatura de transición —más lento el enfriamiento, menor el valor de T_g — surge naturalmente la pregunta ¿habrá un límite mínimo en esta disminución del valor de T_g ? Kauzmann sugirió que tal límite existe (T_K).

En una gráfica que presente el comportamiento de la capacidad calorífica en función del logaritmo de la temperatura, el área debajo de la curva representa a la entropía; la figura siguiente muestra tal situación para el acetato de Litio, un

sistema iónico, resultado de una investigación realizada por Wong y Angell en 1976.



[F -1.7] Dos variables importantes en el análisis, entropía y C_p aquí se muestran:

a) Tanto para el estado cristalino, líquido y vítreo, se tienen mediciones de $C_p(T)$ para acetato de litio, aquí se grafica contra $\ln T$

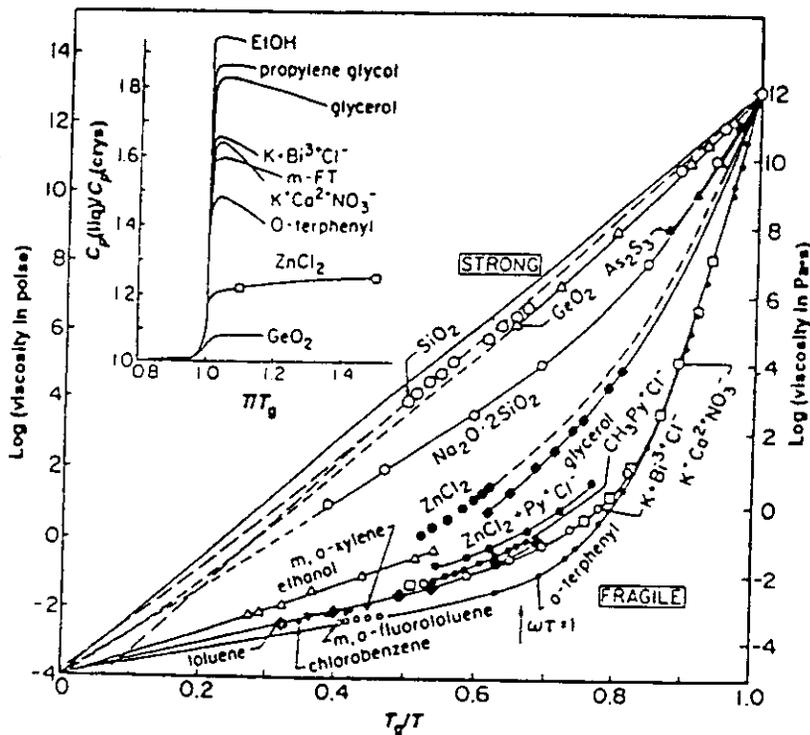
b) La diferencia de la entropía entre las fases líquida y cristalina, en función de la temperatura. Al valor en el cual el exceso de entropía ΔS se hace nulo, se denomina temperatura de transición vítrea ideal T_{oc} (Wong & Angell, 1976)

El cambio de entropía durante la fusión en T_m es ΔS_F (5.48 unidades de entropía). La temperatura más pequeña a la cual puede llevarse el sistema sobreenfriado al ir aumentando progresivamente la escala de tiempo experimental, está determinada por el requerimiento de que el área debajo de la curva C_p vs $\ln T$ del sistema sobreenfriado sea igual o mayor que ΔS_F ; a tal temperatura se le denomina T_{oc} , temperatura de transición vítrea calorimétrica ideal. El valor de T_g , experimentalmente no puede llegar a ser menor que T_{oc} , pues de hacerlo se tendría como consecuencia que la entropía total de el líquido vendría a ser menor que la de el cristal, lo cual entraría en contradicción con el postulado del calor de Nernst, esto es la 3ª Ley de la Termodinámica; a esta situación se ha dado el nombre de "la paradoja de Kauzmann".

Lo anterior se traduce en la hipótesis de la existencia de un estado vítreo ideal, en T_{oc} , donde la entropía residual es nula. Sin embargo, la probabilidad de que tal estado se dé, debe afrontar el hecho de que cerca de T_g la probabilidad del crecimiento de cristales y la nucleación se incrementan rápidamente, por lo que inclina a pensar a algunos que en experimentos de escalas de tiempo muy grandes, se tenga con mayor probabilidad la cristalización que un estado amorfo de mínima energía. (1.17)

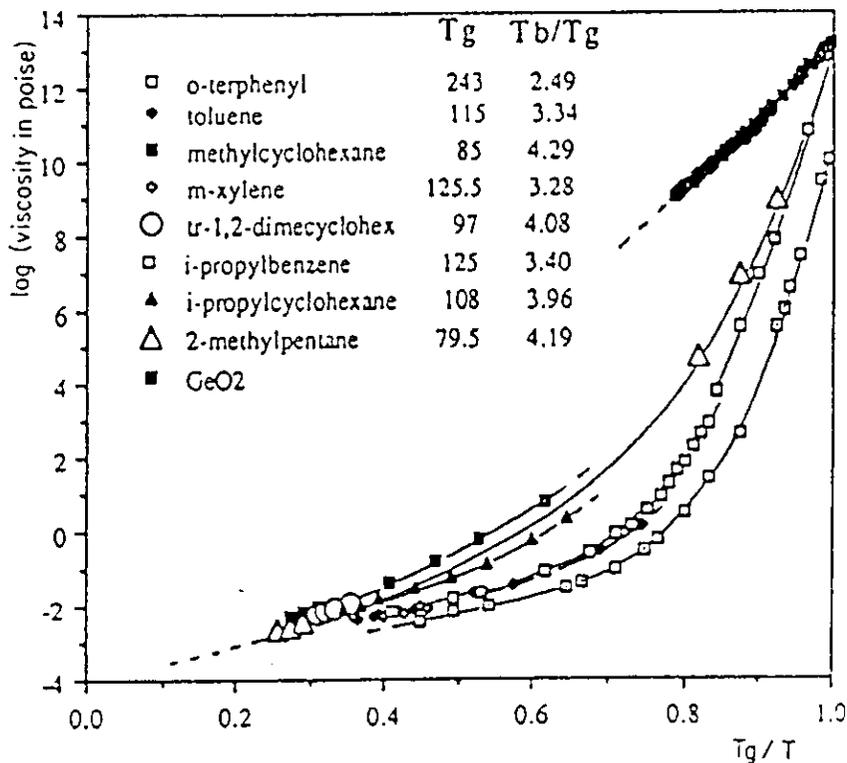
Kauzmann mostró, usando datos termodinámicos de varias sustancias y dado que el valor de la capacidad calorífica de la fase líquida es relativamente mayor al de la fase cristalina, la entropía ΔS_F introducida en la fusión al sistema se debía perder completamente al ir enfriando, a una temperatura T_k , inferior pero no muy lejana a T_g ; de hecho las mediciones de diversos sistemas hacen ver que el valor del coeficiente T_g/T_k fluctúa entre $1 \cdot T_g/T_k$ - 2, siendo este parámetro un indicador de la llamada 'fragilidad' de los sistemas vitrificables. (1.18)

Una de las propiedades de transporte de los líquidos, que ha llegado a ser muy útil en el análisis de la transición es la viscosidad. Al organizar colecciones de datos de viscosidad en una gráfica en la cual la variable independiente corresponde a la temperatura reducida T^*/T y en el eje de las abscisas se tiene el logaritmo de la viscosidad, siendo que la temperatura T^* es aquella para la cual la viscosidad alcanza un valor de 10^{12} Pa s, con un valor comúnmente asociado con la transición vítrea. Dispuestos así los datos se pueden observar diversos tipos de comportamiento que sirve como base para la clasificación de las sustancias vitrificables.



[F - 1.8] Gráfica tipo Arrhenius de la viscosidad contra la temperatura reducida T_g/T donde T_g es la temperatura a la cual $\log \eta = 12$. Como se muestra en la grafica inserta el salto en C_p es generalmente grande para las sustancias frágiles en tanto que pequeño para las fuertes, aunque hay excepciones particularmente cuando hay enlaces de hidrógeno (Angell, Ngai & Wright, 1985)

Sin embargo, cuando la viscosidad es graficada con la temperatura de transición vítrea calorimétrica T_g (19) se hace evidente que la transición vítrea no es un fenómeno isoviscoso, esto es, que se da igualmente en todas las sustancias a la misma viscosidad, puesto que la mayoría de las llamadas sustancias vitrificables "fuertes" e "intermedias" alcanzan viscosidades cercanas a 10^{12} Pa s (10^{13} poises) en T_g calorimétrico, en tanto que una gran cantidad de sustancias vitrificables (las más de ellas "frágiles") muestran viscosidades de 10^{10} poises en T_g .



[F. 19] Representación alternativa de la viscosidad utilizando otra escala aquí T es la temperatura calorimétrica de transición vítrea las sustancias mostradas son hidro-carbones cíclicos se conocen muchos casos en los cuales cuando $T/T_g = 1$ $\log \eta = 10$ poises pero se omiten para tener claridad en la figura (Seki & Suga 1974)

No obstante el patrón general de comportamiento de las sustancias en ambos escalamientos es muy similar y ha sido resaltada su relación con las características estructurales de las sustancias, siendo ésta la base para su clasificación: como 'fuertes' se ha denotado a aquellas sustancias que tienen estructuras en forma de red tetraédrica por lo cual manifiestan resistencia a degradación estructural térmica asimismo el incremento en la capacidad calorífica es pequeño en la transición ($C_{p(liq)} / C_{p(vitrea)} \sim 1.1$), por otro lado, las sustancias clasificadas como 'frágiles', cuyo incremento en la capacidad calorífica durante la transición es grande (entre el 60% y el 80%), son casualmente líquidos cuyos enlaces son no direccionales (el enlace iónico es uno de ellos).

Así pues, gráficamente, una medida de la 'fragilidad' de un sistema está dada por el alejamiento del comportamiento clásico, es decir del descrito en la relación de Arrhenius, que en el gráfico sería la línea recta que caracteriza a la 'más fuerte sustancia'.

Debe de reconocerse que no existe una plena identificación entre la 'fragilidad' y la característica estructural de los sistemas, pues hay sustancias que se alejan de las expectativas.

Entre las sustancias que tienen un comportamiento casi Arrheniano, es decir sustancias 'fuertes', se tienen SiO₂, GeO₂ y BeF₂, mientras entre las llamadas 'frágiles', aquellas que muestran gran desviación de la descripción de Arrhenius, tenemos sistemas iónicos tales como Ca(NO₃)₂ y también sustancias orgánicas, como lo son o-terfenil y i-butil bromide.

En un intervalo muy amplio de temperaturas la ecuación empírica, denominada Vogel-Tammann-Fulcher (VTF), para la fluidez (el inverso de la viscosidad), está dada por:

$$\eta^{-1} = A \exp \left\{ -a / (T - T_{0\eta}) \right\} \dots\dots\dots (1.8)$$

Esta ecuación se cumple para muchas sustancias en las cuales, es notable que los valores de la temperatura de Kauzmann y T_{0η} sean muy similares, i.e. T₀ ~ T_{0η}, pareciendo indicar que las temperaturas de transición vítrea ideales, previstas cinética y termodinámicamente pudieran tener el mismo origen. Es importante darse cuenta que la viscosidad como función de la temperatura, no muestra discontinuidad en T_g, como lo hacen otras variables (Cp entre ellas), pero tiene una singularidad en la inalcanzable temperatura T_{0η}.

La función de la temperatura expresada en la formulación VTF es un tanto inusual, como lo ha señalado Anderson ^(1,20), pues no se puede obtener al promediar apropiadamente la energía en una expresión clásica (Arrhenius), ni de una expresión conveniente de la energía en función de la temperatura, por lo cual su interpretación física permanece un tanto oscura ^(1,21). La forma de la relación VTF es común a muchos fenómenos de transporte de la fase líquida, p.ej. velocidad de difusión, velocidad de relajación del espín nuclear y de la conducción iónica y se ha encontrado que los valores para las diferentes temperaturas T₀ son similares en todos los casos, por lo cual se han dirigido esfuerzos a entender las diversas posibles conexiones fenomenológicas.

Una teoría que intenta ligar los aspectos de la relajación con consideraciones entrópicas fue inicialmente propuesta por Adam y Gibbs (A & G. 1965) explicando los fenómenos de transporte de masa (difusión, viscosidad, etc.) mediante la consideración de rearrreglo cooperativo a nivel atómico, determinando el tamaño mínimo del grupo molecular y calculando la probabilidad de reconfiguración,

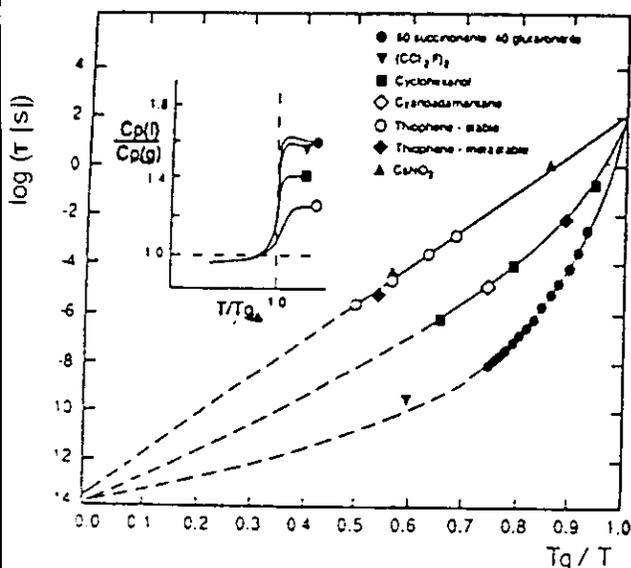
llegaron a la conclusión de que la viscosidad y el tiempo de relajación podría ser descrito en términos de la entropía configuracional S_c :

$$\eta = \eta_0 \exp(B / T S_c) \dots\dots\dots (19)$$

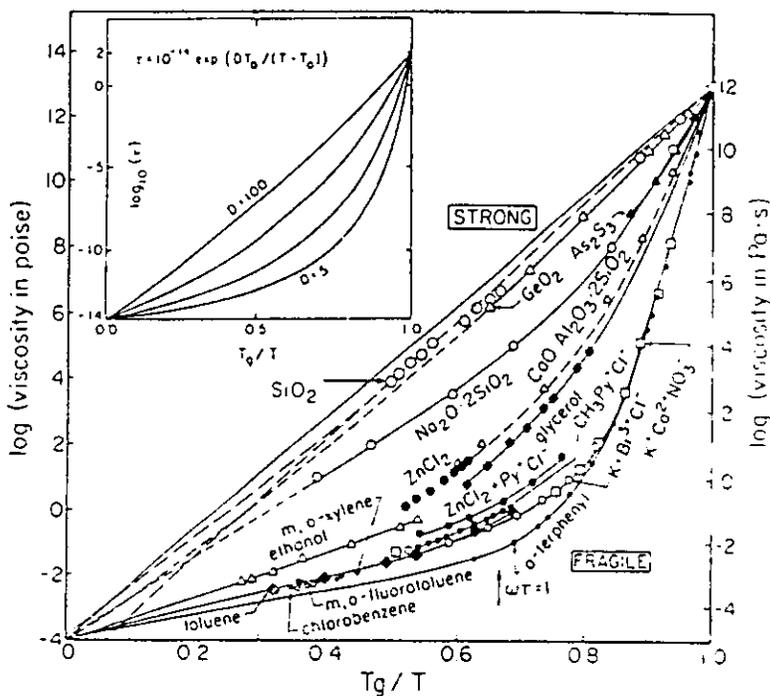
$$\text{con } S_c = \int_T^T \Delta C_p d \ln T$$

Dado que la viscosidad y el tiempo de relajación son directamente proporcionales, el comportamiento de $\tau(T)$ es análogo al de $\eta(T)$ como lo vemos en las siguientes figuras:

a)



b)



[F 110] a) la magnitud del cambio en C_p está relacionada con la fragilidad de los sistemas
 b) el comportamiento de $\tau(T)$ descrito mediante la forma VFT hace ver que el parametro D es un indicador de fragilidad

En el siguiente capítulo analizaremos lo que hemos llamado modelos entrópicos, desarrollados con hipótesis termodinámicas que relacionan la relajación con la entropía y el calor específico.

Capítulo 2

Modelos Entrópicos

La descripción clásica de la transición se la debemos a Arrhenius de acuerdo a las siguientes consideraciones de movilidad molecular: El coeficiente de difusión traslacional es inversamente proporcional al coeficiente de la viscosidad. De acuerdo a la ecuación de Stokes-Einstein

$$D = kT / 6 \pi \eta a \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

con k la constante de Boltzmann y a el radio molecular.

Por otro lado, la difusión traslacional depende también inversamente al tiempo de correlación de difusión τ .

$$D = x^2 / 2\tau \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

con x la distancia media de cada "salto".

Así la movilidad en sistemas vítreos se relaciona inversamente con el tiempo de relajación estructural.

En el tratamiento clásico de Arrhenius se considera que únicamente una fracción de moléculas puede tener la suficiente energía para alcanzar un estado transitorio, y esta fracción se incrementa con la temperatura. De este modo la ecuación de Arrhenius predice que el tiempo de relajación τ varía del siguiente modo:

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT} \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

dado que se tienen las relaciones $D \propto D_0 e^{-E/RT}$ y $\tau \propto 1/D$

Sin embargo, es un hecho que el comportamiento de la relajación en función de la temperatura en líquidos sobreenfriados a temperaturas cercanas a la de transición, muestra un alejamiento significativo del comportamiento que predice la ecuación de Arrhenius.

En 1955 fue formulada experimentalmente una relación empírica que describe la dependencia del tiempo de relajamiento con la temperatura, la forma WLF por sus creadores Williams, Landel y Ferry. ⁽¹⁾

Definiendo la variable a_T ,

$$a_T = \frac{\eta_s T \rho}{\eta T \rho}$$

donde η y ρ son la viscosidad y la densidad a la temperatura T , y η_s y ρ_s son las cantidades correspondientes en una temperatura de referencia T_s , la forma WLF es,

$$\log a_T = - \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + T - T_s}$$

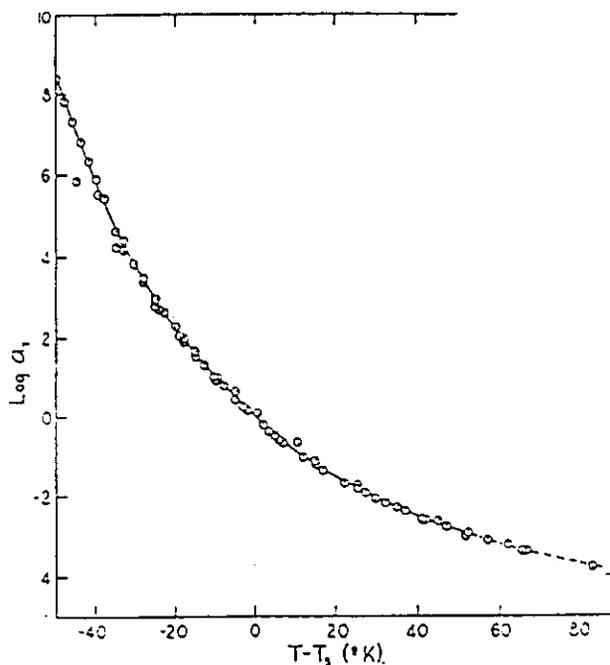
Utilizando datos de relajación y mediciones de viscosidad, ellos determinan el valor de T_s para 17 diferentes polímeros, de modo que al graficar $\log a_T$ contra $T - T_s$, todos los polímeros están descritos por los mismos valores de las constantes C_1 y C_2 en un intervalo de:

$$-50^\circ < T - T_s < 50^\circ$$

Considerando que las variables τ (tiempo de relajación) y ρ (viscosidad) son directamente proporcionales entre sí (ecuaciones 1 y 2), y además, que experimentalmente se tiene $T_s \rho_s / T \rho \sim 1$.

$$\therefore a_T \sim \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)}$$

por lo cual la variable a_T se identifica también con el cociente de los tiempos de relajación a las temperaturas T y T_s , esto es: $\hat{a}_T = \tau(T) / \tau(T_s)$ (2.4)



[Fig. 2.1] Log a_T graficado contra $T - T_s$ para sustancias orgánicas: \circ glucosa.
 \odot ácido abiético, \oplus glicerol propileno y \ominus n-propanol+dimetiltrianterene (Williams, Landel & Ferry, 1955)

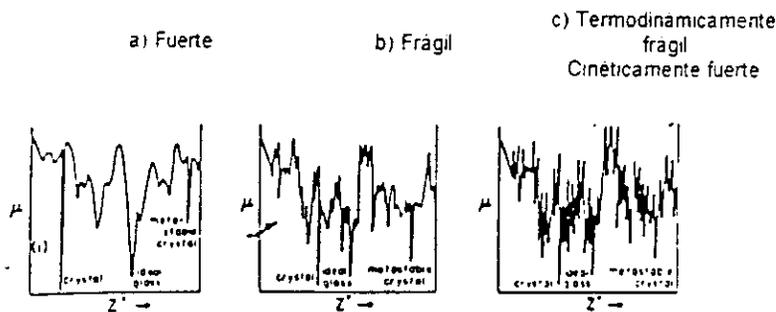
Pero siendo T_S un dato de ajuste, se prefiere expresar la ecuación en términos de T_g , la temperatura de transición:

$$\log a_T = \log \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = 17.44 (T - T_g) / (51.6 + T - T_g) \dots\dots\dots (2.5)$$

Aunque por algún tiempo se consideró a $C_1' = 17.44$ y a $C_2' = 51.6^\circ\text{C}$ como constantes universales en un artículo importante publicado en julio de 1965, los autores Adam y Gibbs desarrollan una teoría cinética molecular para explicar el comportamiento de la relajación como función de la temperatura, en términos de la variación del tamaño de regiones de rearrreglo cooperativo en función de la temperatura, hicieron ver que C_1' y C_2' son en realidad funciones que dependen de la entropía configuracional y del calor específico. ⁽²⁾

Bajo la suposición de que la probabilidad de rearrreglos cooperativos entre regiones mesoscópicas de los líquidos sobreenfriados es determinante en la relación temperatura-tiempo de relajación, Adam y Gibbs, asimismo, llegaron a la expresión WLF con una buena explicación estadística de la fenomenología.

Para propósitos de visualización y discusión del modelo de Adam & Gibbs es común representar en una proyección bidimensional de la inimaginable hipersuperficie --n dimensional-- de energía potencial de un sistema de N partículas; en tal simplificación se tienen como variables al potencial químico μ y a una variable colectiva denominada z.



[F - 2.2] En los diagramas Z' es una variable colectiva en tanto que μ representa la energía potencial. Secciones de la hipersuperficie de energía de potencial sugeridas como característica de a) líquidos fuertes, b) líquidos frágiles y c) alcoholes. (Angell, 1991)

Cuando el sistema tiene energía térmica igual a kT , se puede considerar que tiene acceso a todos los mínimos que son menores a kT . La situación singular en la cual el sistema se halla en el estado base de configuración, que corresponde al exceso de entropía nulo, tiene su representación en el diagrama, como si el sistema se

hallase en el mínimo cuyo valor de energía potencial es el menor, en el mínimo *minimorum*.

La suposición de Gibbs, ⁽³⁾ que es muy razonable, es que entre más pequeño sea el número de mínimos disponibles donde pueda estar el sistema, asimismo será más difícil hallar el sistema en tales.

De este modo se puede entender que el tiempo de relajación diverge en tanto el exceso de entropía disminuye hasta anularse en el límite de Kauzmann.

La relación a la que llegaron Adam & Gibbs es la expresión de esta relación entre tiempo de relajación (o viscosidad) y entropía configuracional:

$$\tau = \tau_0 \exp (C / TSc)$$

Donde Sc es la entropía configuracional y C es una constante que contiene al término $\Delta\mu$, el cual es la barrera de energía libre que debe ser superada para el rearreglo configuracional de una pequeña región o subsistema.

Primeramente definieron a la región de rearreglo cooperativo como un subsistema de la muestra que, más allá de fluctuaciones energéticas (entálpicas), puede rearreglarse en otra configuración, independientemente de su entorno ⁽⁴⁾.

Consideraron a la probabilidad de rearreglo cooperativo como función del tamaño de los subsistemas, los cuales por estar en contacto tanto mecánico como térmico, se estiman como un ensamble isobárico e isotérmico de N partículas indistinguibles.

El número de moléculas (o segmentos) monoméricos en el caso de los polímeros en cada región cooperativa se denomina z, y se considera que la probabilidad de rearreglo de un subsistema fijo es función de la magnitud de z.

Si se quieren considerar diferentes regiones posibles que rodean a la molécula representativa, dada su dependencia a la temperatura insignificante, quedaría como un factor pre-exponencial en la función que depende de z (ver ecuación 9).

Asumiendo que el subsistema de z moléculas interactúa sólo débilmente con el sistema macroscópico, y dado que los subsistemas están en contacto, tanto térmico como mecánico, se puede considerar entonces al sistema como un ensamble isobárico-isotérmico de N subsistemas independientes compuestos cada uno de ellos, de z segmentos moleculares. Al describir la probabilidad de las fluctuaciones pertinentes se ha de considerar que la distribución de subsistemas del ensamble se aleja mínimamente de la distribución de equilibrio.

Se establecen dos tipos de subsistemas: los que están en estados con posibilidad de rearrreglo, siendo n la cantidad de ellos, y los que están en estados que no tienen tal posibilidad de cambio, los $N-n$ restantes.

Así que la función de partición isobárica-isotérmica del ensemble está dada por :

$$\Delta(z, P, T) = \sum_{E, V} w(z, E, V) e^{(-E/kT)} e^{(-PV/kT)} \dots\dots\dots (2.6)$$

Donde w es la degeneración del nivel de energía E y del volumen V del subsistema.

La función de la energía libre de Gibbs está dada por:

$$G = -kT \ln \Delta = z\mu \dots\dots\dots (2.7)$$

Si sumamos sobre los valores de E y V para los cuales el rearrreglo es posible se obtiene entonces la función de partición Δ' (z, p, T) y su correspondiente energía libre $G' = z\mu' = -kT \ln \Delta'$ para los subsistemas que se reacomodan.

Así que de entre todos los subsistemas, la fracción de ellos que tiene posibilidad de rearrreglo está dada por:

$$n/N = \Delta'/\Delta = \exp [- (G' - G) / \kappa T] \dots\dots\dots (2.8)$$

La probabilidad de transición $\mathcal{P}(T)$ es proporcional a n/N , por lo que usando la notación $G' - G = z(\mu' - \mu) = z\Delta\mu$ tenemos:

$$\mathcal{P}(T) = A \exp (- z \Delta\mu / \kappa T) \dots\dots\dots (2.9)$$

Esta ecuación representa la probabilidad de transición de una región cooperativa como función de su tamaño z .

Físicamente, $\Delta\mu$ es la barrera de potencial que impide el rearrreglo cooperativo por molécula o monómero. Como se ha discutido en el modelo ⁽⁴⁾ una buena aproximación se obtiene considerando que $\Delta\mu$ es independiente de la temperatura.

El promedio de la probabilidad de transición $\bar{\mathcal{P}}(T)$ se encuentra al sumar sobre todos los diferentes valores de z donde $\mathcal{P}(T)$ no se anula; si al valor mínimo de z para el cual el tamaño de región cooperativa no anula la probabilidad de transición lo denotamos con z^* , entonces la probabilidad promedio es:

$$\bar{\mathcal{P}}(T) = \sum_{z=z^*}^{\infty} A \left[\exp\left(\frac{-\Delta\mu}{kT}\right) \right]^z \dots\dots\dots (2.10)$$

La progresión geométrica truncada de esta suma da como resultado:

$$\bar{\mathcal{P}}(T) = \left(\frac{A}{1 - \exp(-\Delta\mu/kT)} \right) \exp\left(\frac{-z^* \Delta\mu}{kT}\right) \dots\dots\dots (2.11)$$

Dado que el denominador de el primer factor es cercano a la unidad y, por tanto su dependencia de la temperatura se puede ignorar en comparación con el numerador, se puede absorber dentro de un nuevo factor de frecuencia A' así que:

$$\bar{\mathcal{P}}(T) = A' \exp(-z^* \Delta\mu / kT) \dots\dots\dots (2.12)$$

Este resultado establece que la mayoría de transiciones se da en regiones cuyo tamaño z difiere mínimamente del tamaño mínimo z^* el cual permite plenamente el rearreglo, esto refleja el hecho de que las regiones más pequeñas —cuya cantidad de moléculas o monómeros es mínima— son las que más fácilmente rebasan las barreras de potencial que impiden su rearreglo. Faltaría aún evaluar la dependencia de la temperatura que contiene el valor crítico z^* .

Se asume que es posible factorizar de la función de partición Δ del ensemble isobárico-isotérmico de subsistemas a la función de partición configuracional Δ_c que corresponde a la parte de energía potencial de la función Hamiltoniana del subsistema.

Así, esta función de partición configuracional se puede expresar como:

$$\Delta_c(z, P, T) = \sum_{E_{pot}, V} w_c(z, E_{pot}, V) \times \exp\left[- \frac{E_{pot} + pV}{kT} \right] \dots\dots\dots (2.13)$$

Donde w_c es el número de configuraciones de un subsistema en un estado caracterizado por su energía potencial E_{pot} , y su volumen V .

Siendo que la entropía configuracional de un subsistema está definida como:

$$s_c = (- \Delta G_c / \Delta T)_{p,z} \dots\dots\dots (2.14)$$

Donde $G_c = - k T \ln \Delta_c$.

Y del mismo modo se puede definir la entropía configuracional macroscópica S_c del sistema completo, sin embargo, en el límite macroscópico la entropía puede ser expresada directamente como el logaritmo del número de configuraciones W_c de el término mayoritario de la función de partición, esto es, del término correspondiente a la energía potencial promedio U y el volumen promedio V :

$$S_c = k \ln W_c(U, V) \quad \dots\dots\dots (2.15)$$

Por otro lado la entropía configuracional S_c de un supersistema compuesto de N subsistemas está generalmente dada por:

$$S_c = N s_c \quad \dots\dots\dots (2.16)$$

Donde s_c es la entropía de un subsistema de z unidades monoméricas.

Por lo cual se puede expresar a la entropía de un subsistema cooperativo como el logaritmo del número promedio de configuraciones:

$$s_c = k \ln (W_c^{1/N}) \quad \dots\dots\dots (2.17)$$

Este número promedio de configuraciones depende de z , el tamaño del subsistema.

Si consideramos que el sistema macroscópico consiste de un mol de segmentos monoméricos tenemos entonces:

$$S_c = k \ln (W_c^{z/N_A}) \quad \dots\dots\dots (2.18)$$

donde N_A es el número de Avogadro. Esta ecuación muestra explícitamente que para una temperatura y presión dadas (esto es, dado W_c) la entropía configuracional de un subsistema se incrementa monótonamente en función del tamaño, tal como debe ser.

Ahora, puesto que debe haber un límite inferior al valor de z^* , es decir un valor mínimo para el tamaño de un subsistema cooperativo que pueda llevar a cabo un rearrreglo hacia otra configuración, este valor límite corresponde al número promedio crítico $W_c^{z^*/N}$ de configuraciones disponibles para los subsistemas.

Realmente, este tamaño mínimo debe ser lo suficientemente grande para contener al menos dos configuraciones disponibles para realizar la transición: una en la cual el subsistema se halle previo al cambio y otra hacia la cual se torne.

Así que, este valor límite z^* está caracterizado por la entropía configuracional crítica s_c^* dada por:

$$s_c^* = k \ln (W_c^{z/N_A}) \dots\dots\dots (2.19)$$

Y en términos de la entropía configuracional de la muestra macroscópica, tenemos la siguiente relación:

$$z^* = N_A s_c^* / S_c \dots\dots\dots (2.20)$$

Sustituyendo lo anterior en la expresión para la probabilidad de transición promedio se tiene:

$$\bar{\mathcal{P}}(T) = \bar{A} \exp (- \Delta\mu s_c^* / kT S_c) \dots\dots\dots (2.21)$$

Es decir:

$$\bar{\mathcal{P}}(T) = \bar{A} \exp (- C / T S_c) \dots\dots\dots (2.22)$$

Con $C = \Delta\mu s_c^* / k$ y donde $\Delta\mu$ es la barrera de energía libre que debe ser rebasada por cada subsistema.

De este modo se puede apreciar que esta expresión muestra que la probabilidad de transición depende de la entropía configuracional del sistema, teniendo como hipótesis subsistemas equivalentes e independientes, dada la suposición de mínima interacción en ellos.

Ahora bien, dado que el tiempo de relajación es inversamente proporcional a la probabilidad de transición:

$$\tau (T) \propto 1 / \bar{\mathcal{P}}(T) \dots\dots\dots (2.23)$$

La siguiente relación puede ser establecida:

$$\log a_T = \log \left[\bar{\mathcal{P}}(T_s) / \bar{\mathcal{P}}(T) \right] \dots\dots\dots (2.24)$$

Por lo cual se tiene que:

$$- \log a_T = 2.303 \left[\frac{\Delta\mu s_c^*}{k} \right] \left(\frac{1}{T_s S_c(T_s)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right) \dots (2.25)$$

Esto significa, entonces que:

$$\tau = \tau_0 \exp C / T S_c \dots\dots\dots (2.26)$$

Para la evaluación de la entropía $S_c(T)$ Adam y Gibbs usaron la hipótesis de la constancia de ΔC_p dado que el incremento de calor específico en la transición se muestra aproximadamente independiente de la temperatura, así que:

$$S_{c2} - S_{c1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad \dots\dots\dots (2.27)$$

Usando la anterior aproximación resulta que:

$$S_c(T_2) - S_c(T_1) = \Delta C_p \ln(T_2/T_1) \quad \dots\dots\dots (2.28)$$

Y considerando la temperatura isoentrópica, en la cual el exceso de entropía o entropía configuracional se anula, i.e. $S_c(T_0) = 0$, llegaron a la conclusión de que en:

$$-\log a_T = a_1 (T - T_s) / [a_2 + (T - T_s)] \quad \dots\dots\dots (2.29)$$

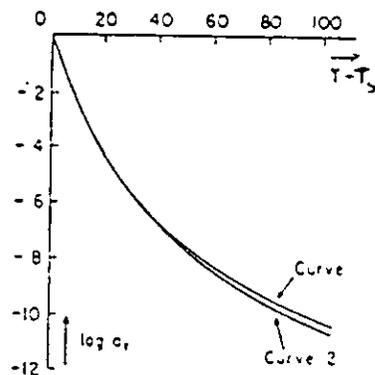
se tiene que:

$$a_1 = 2.303 \frac{C}{\Delta C_p T_s \ln(T_s/T_2)} \quad \dots\dots\dots (2.30)$$

y

$$a_2(T) = \frac{T_s \ln(T_s/T_2)}{1 + \ln(T_s/T_2)} \quad \dots\dots\dots (2.31)$$

Es decir, las cantidades que Williams, Landel y Ferry habían determinado como 'constantes universales', bajo esta visión del modelo entrópico resultaban ser realmente funciones de la temperatura y la validez de considerar C_1 y C_2 constantes (ecuación 5) se debía a que los valores de $\Delta \mu_{sc}^* / \Delta C_p$ resultaban ser muy parecidos para las sustancias estudiadas, esencialmente polímeros. ⁽⁵⁾



[F - 2.3] Comparación de la ecuación WLF para el polystirene ($T_s = 373$, $C_1 = 15.9$, $C_2 = 56.6$ K. curva 1). con la ecuación teórica de Adam y Gibbs ($T_s = 373$, $a_1 = 15.9$ & $T_s/T_1 = 1.2$ curva 2) (Adam y Gibbs, 1965)

De este modo se dio un importante sustento a la explicación del comportamiento de los tiempos de relajación relacionándolo con una variable directamente medible: la capacidad calorífica, de manera tal que la observación de esta última es base para la inferencia del tiempo de relajación, el siguiente capítulo es un análisis comparativo de esta metodología.

Comportamientos de τ

Con el fin de apreciar mejor la formulación de Adam y Gibbs que liga C_p y tiempos de relajación, a continuación se realiza el ejercicio analítico de comparación entre tres diversas suposiciones del comportamiento de C_p y sus respectivas predicciones al tiempo de relajación en la transición vítrea.

Una variable relevante dentro de los modelos entrópicos, por su relación funcional y su posibilidad de ser medida directamente, es la capacidad calorífica C_p . Del comportamiento de esta función en la transición vítrea se puede inferir la cantidad de entropía en el proceso, de allí es inmediato hallar la viscosidad y tiempos de relajación.

El desarrollo del sustento teórico, realizado por Adam y Gibbs, para la formulación WLF (Williams, Landel & Ferry) considerando el exceso de entropía —entre el líquido sobreenfriado y el cristal— como entropía configuracional, la cual se ha de anular en cierta temperatura T_0 , dio buenos resultados tal como lo mostró la comparación de sus estimaciones teóricas con datos experimentales de alrededor de 20 diferentes sustancias.

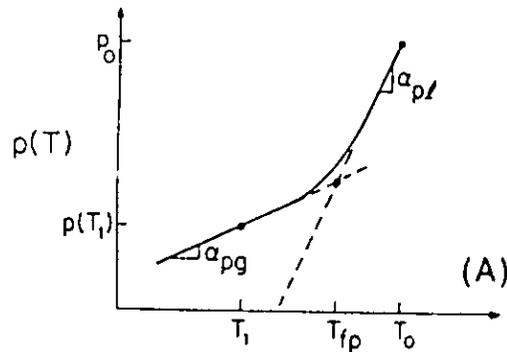
Sin embargo, tal formulación puede ser mejorada si se considera el comportamiento de la capacidad calorífica en función de la temperatura, puesto que la estimación realizada por ellos sólo fue suponer que la diferencia de ésta, ΔC_p , se mantiene constante en la transición vítrea.

En el transcurso de diversas investigaciones se ha podido observar diferentes comportamientos de las variables termodinámicas dependiendo del tipo de sustancia que se trate.

En 1984 Scherer publicó un artículo ^(3.1) en el cual adecuó la ecuación de Adam y Gibbs, en el análisis de relajación estructural, dentro del modelo de Narayanaswamy ^(3.2), señalando su utilidad tanto práctica como teóricamente en la descripción de la fenomenología de la transición.

La dependencia del tiempo de relajación de la temperatura, según el modelo de Narayanaswamy considera la llamada 'temperatura ficticia' T_f como un parámetro de modo que se formula $\tau(T, T_f)$; esta temperatura se define como aquella en la

cual se intersectan las extrapolaciones de las curvas que describen el comportamiento del sistema en los estados líquido y vítreo, como se muestra en la figura.



[Fig. 3.1] Comportamiento de la propiedad p del sistema con respecto a la temperatura, donde $\alpha_{pl} = dp/dT$ para el líquido en equilibrio y $\alpha_{pg} = dp/dT$ para el vítreo

Por lo cual se puede escribir la propiedad p del sistema en estado vítreo en términos de su temperatura 'ficticia' como sigue:

$$p(T_1) = p_0 + \alpha_{pl} (T_{fp} - T_0) + \alpha_{pg} (T_1 - T_{fp})$$

Y para el tiempo de relajación relativo a la propiedad p , Narayanaswamy propuso la expresión:

$$\tau_p = \tau_0 \exp \left(\frac{x \Delta H}{RT} + \frac{(1-x) \Delta H}{R T_c} \right)$$

Donde ΔH es la energía de activación, R es la constante de los gases y tanto x como τ_0 son constantes tal que $0 \leq x \leq 1$.

Aunque este modelo ha sido exitoso en su adecuación a los datos experimentales, la forma de la ecuación no es plenamente satisfactoria dado que no hay un soporte teórico a la separación de la energía de activación en dos partes.

Ha habido algunas otras propuestas de entre las cuales se tiene el modelo para el tiempo de relajación estructural desarrollado por Gibbs y Di Marzio⁽³³⁾ que envuelve el rearrreglo cooperativo; esta visión contiene la suposición de que la transición vítrea observada experimentalmente bien puede ser la manifestación cinética de una transición termodinámica de 2º orden a una temperatura un tanto menor que T_g .

A partir de este modelo fue que Adam y Gibbs obtuvieron su expresión:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{(\Delta\mu_s^* / k) / TS_c}{1} \right]$$

Siendo la entropía configuracional:

$$S_c(T) = \int_{T_c}^T (\Delta C_p / T) dT$$

Y dado que, afirma Scherer, ^(3.4) cerca de la transición, experimentalmente se encuentra que:

$$\Delta C_p = C_0 + C_1 T$$

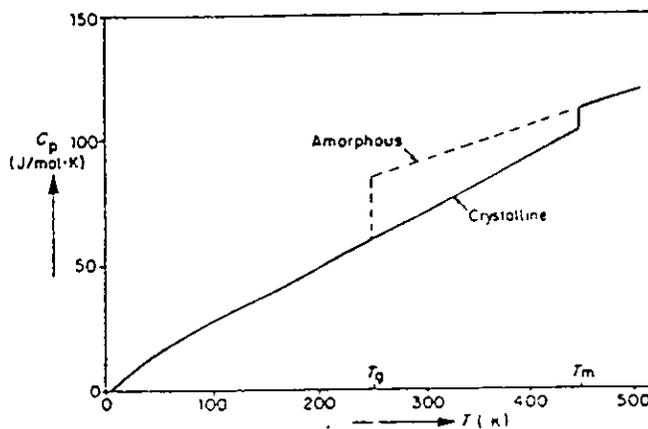
La sustitución de las expresiones da como resultado:

$$\tau_p = \tau_0 \exp \left[\frac{Q / RT}{\ln(T/T_2) + C(T - T_2)} \right]$$

Donde $Q = AR / C_0$ y $C = C_1 / C_0$ y T_2 es tal que $S(T_2) = 0$

Tal resultado puede interpretarse como significando que la relajación relativa a una propiedad está controlada por aquellos rearrreglos cooperativos que envuelven las unidades estructurales para las cuales tal propiedad es más sensitiva.

En 1990, Van Krevelen reportó sus resultados de diversos estudios en polimeros. ^(3.5) De una amplia recopilación de datos de diversos autores llega a la conclusión de que para todos los polimeros cuyos datos fueron recabados el comportamiento de la capacidad calorífica en función de la temperatura puede aproximarse por una línea recta —excepto en el estado cristalino debajo de los 150°K—.



[F - 3.2] Curva esquemática de la capacidad calorífica para el Propileno isostático (Van Krevelen, 1990)

En los cálculos desarrollados, consideró la temperatura de 298°K, arbitrariamente elegida, para describir las ecuaciones.

La pendiente de las rectas que determinan los comportamientos de la capacidad calorífica de tales sustancias resultó ser, para el sólido (con desviación media de 5%):

$$\frac{1}{C_p(298)} \frac{dC_p}{dT} = 3 \times 10^{-3} \dots\dots\dots (3.1)$$

Y para el líquido (con desviación media de 30%):

$$\frac{1}{C_p'(298)} \frac{dC_p'}{dT} = 1.2 \times 10^{-3} \dots\dots\dots (3.2)$$

Por lo cual las expresiones que pueden ser usadas para C_p en función de la temperatura son:

$$C_p^s(T) = C_p^s(298) [1 + 3 \times 10^{-3} (T - 298)] \dots\dots\dots (3.3)$$

Y

$$C_p(T) = C_p(298) [1 + 1.2 \times 10^{-3} (T - 298)] \dots\dots\dots (3.4)$$

Es decir:

$$C_p^s(T) = C_p^s(298) [0.16 + 10^{-3} T] \dots\dots\dots (3.5)$$

y

$$C_p(T) = C_p(298) [0.64 + 1.2 \times 10^{-3} T] \dots\dots\dots (3.6)$$

Considerando, pues, la forma general de las rectas escribiremos:

$$C_p(T) = C_0 + C_1 T \dots\dots\dots (3.7)$$

Por lo cual la entropía puede ser descrita como:

$$S = \int \frac{C_p(T)}{T} dT = \int \frac{C_0 + C_1 T}{T} dT$$

$$S = C_0 \int \frac{dT}{T} + C_1 \int dT$$

$$\therefore S(T) = C_0 \ln T + C_1 T + \text{constante}$$

Suponiendo T_2 la temperatura isoentrópica, $S(T_2) = 0$, tenemos:

$$S_c(T) = C_0 \ln(T/T_2) + C_1(T - T_2)$$

y

$$S_c(T_s) = C_0 \ln(T_s/T_2) + C_1(T_s - T_2)$$

por lo cual la expresión de A. y G. resulta:

$$-\log a_T = 2.303 \left(\frac{\Delta\mu_{S_c}}{k} \right) \left[Y - \frac{1}{T(C_0 \ln(T/T_2) + C_1(T - T_2))} \right]$$

donde:
$$Y = \frac{1}{C_0 \ln \frac{T_s}{T_2} + C_1(T_s - T_2)}$$

Los polimeros para los cuales se obtuvieron datos en la literatura son:

Poliestireno	PS
Poly vinil acetato	PVAc
Poly methyl methacrylato	PMMA
Cloruro de Polivinilo	PVC

En la siguiente tabla se exhiben los valores reportados por los investigadores ^(3,6) y ^(3,7)

Polimero	T_g [°C]	T_0 [°C]	T_s [°C]	$\Delta\mu_{S_c}/k$ [J/mol]	C_0 J/mol°C	C_1 J/°C mol °C
PS	373	311	418	26999.7	113.92	0.2136
PVAc	305	244	351	51906.4	48.64	0.0912
PMMA	378	332	435	26371.8	106.24	0.1996
PVC	347	289	396	18292.8	116.48	0.2184

Para cada uno de ellos se realizaron los cálculos y se obtuvieron gráficas del comportamiento de $\log a_T$; con el fin de evaluar los resultados se procedió a comparar simultáneamente, no sólo con lo obtenido por Adam y Gibbs, sino con otra aproximación.

En 1993, Goldstein, del Castillo y García Colín publicaron un artículo^(3.8) en el cual utilizan la expresión para ΔC_p derivada por Di Marzio y Dowell^(3.9) basada en el modelo desarrollado por Gibbs - Di Marzio^(3.10); tal expresión es:

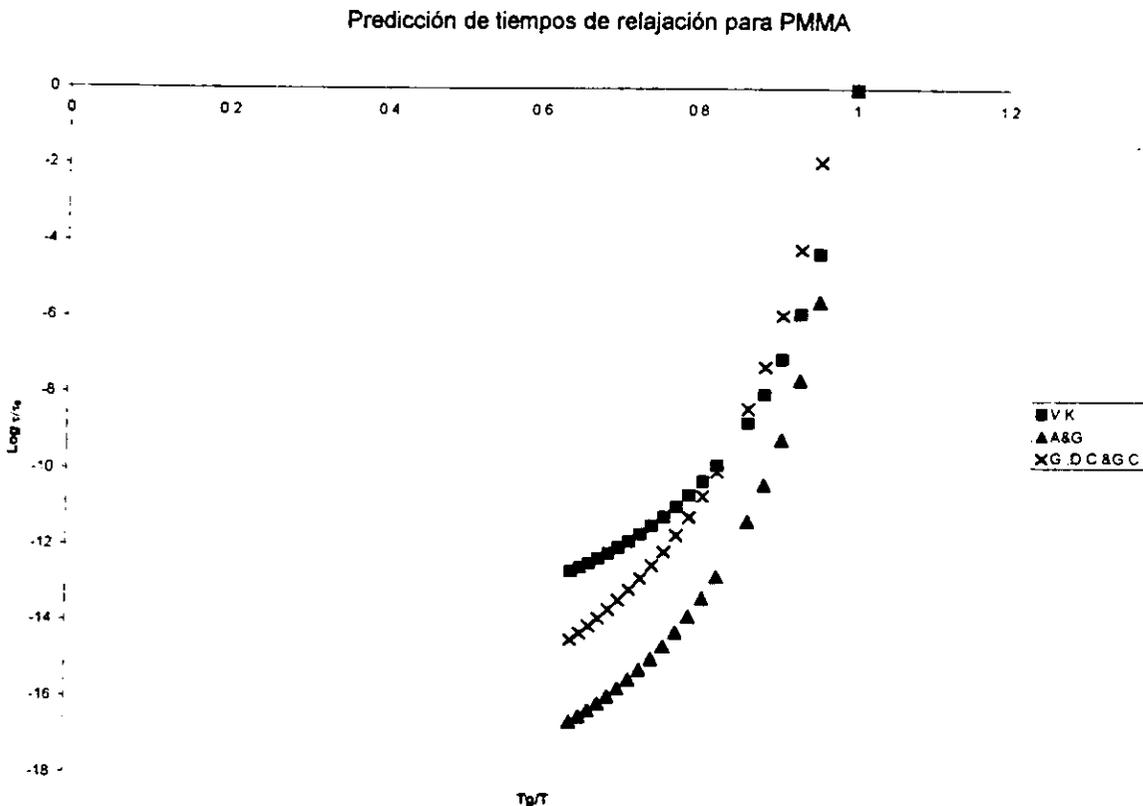
$$\Delta C_p = A \frac{1}{T^2} + BT - CT^2 \quad \text{con } A, B, C > 0$$

A partir de tal expresión obtuvieron una formulación similar a la WLF, a continuación descrita:

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_2)(T + T_g - C_2)}{1 - (T_g - C_2)^2 / T^2} - \frac{1}{T^2}$$

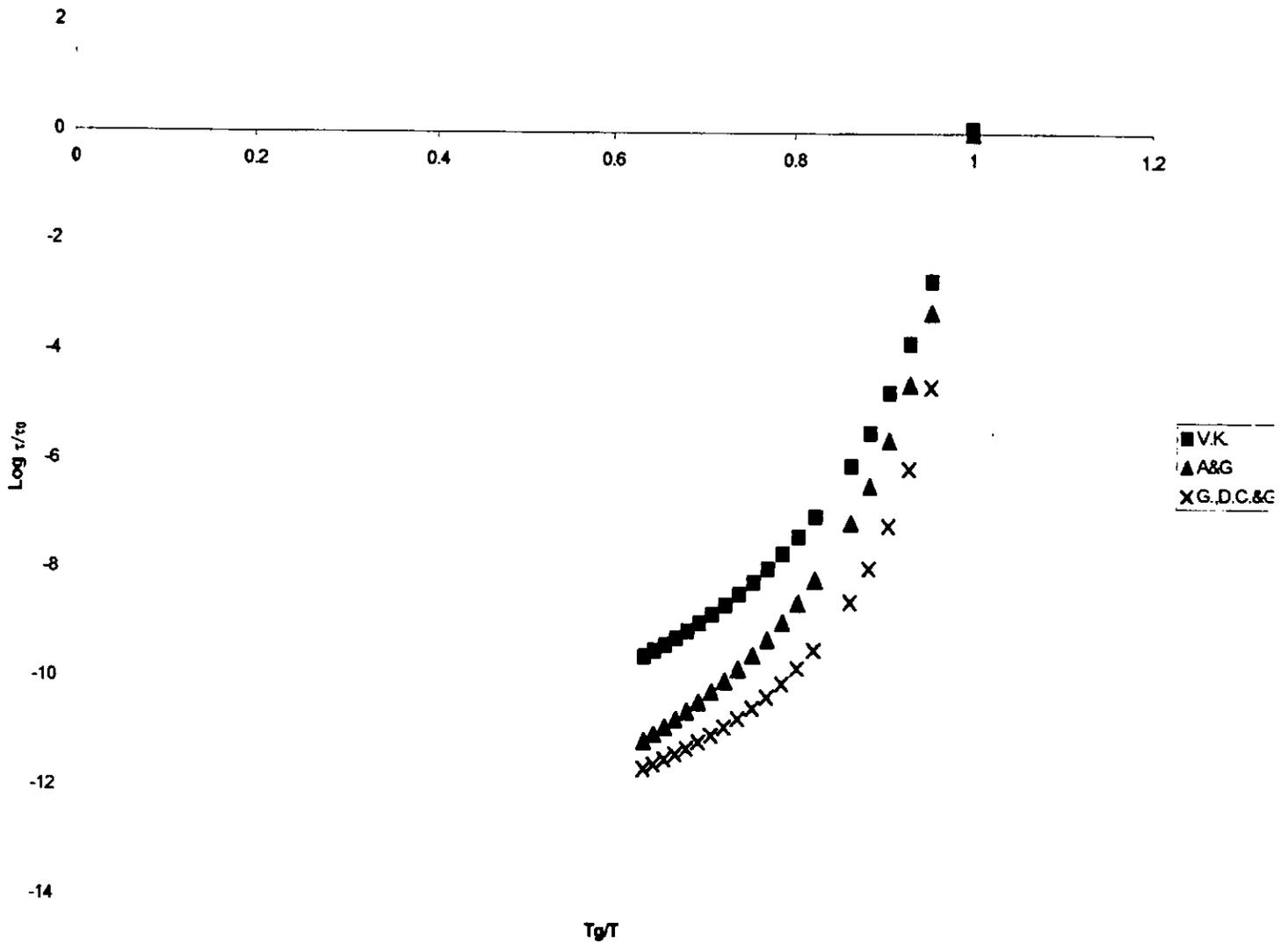
Expresión que es usada en la comparación subsecuente denominándola como (G, C, GC).

En las siguientes gráficas se tiene la comparación de las tres estimaciones:

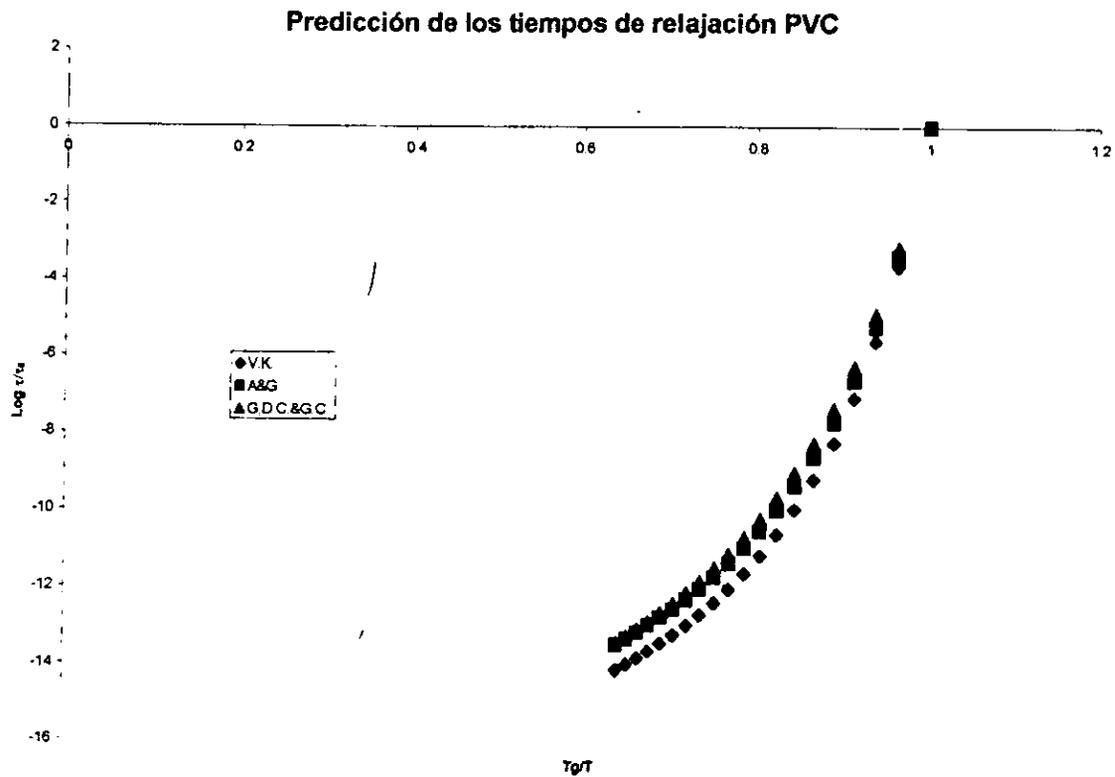


[FIG. 3.3] Gráfica comparativa de las predicciones teóricas para la sustancia polimetil-metacrilato, es notorio que la magnitud de los tiempos esperados por el modelo de Adam-Gibbs son los mayores.

Predicción de tiempos de relajamiento PS

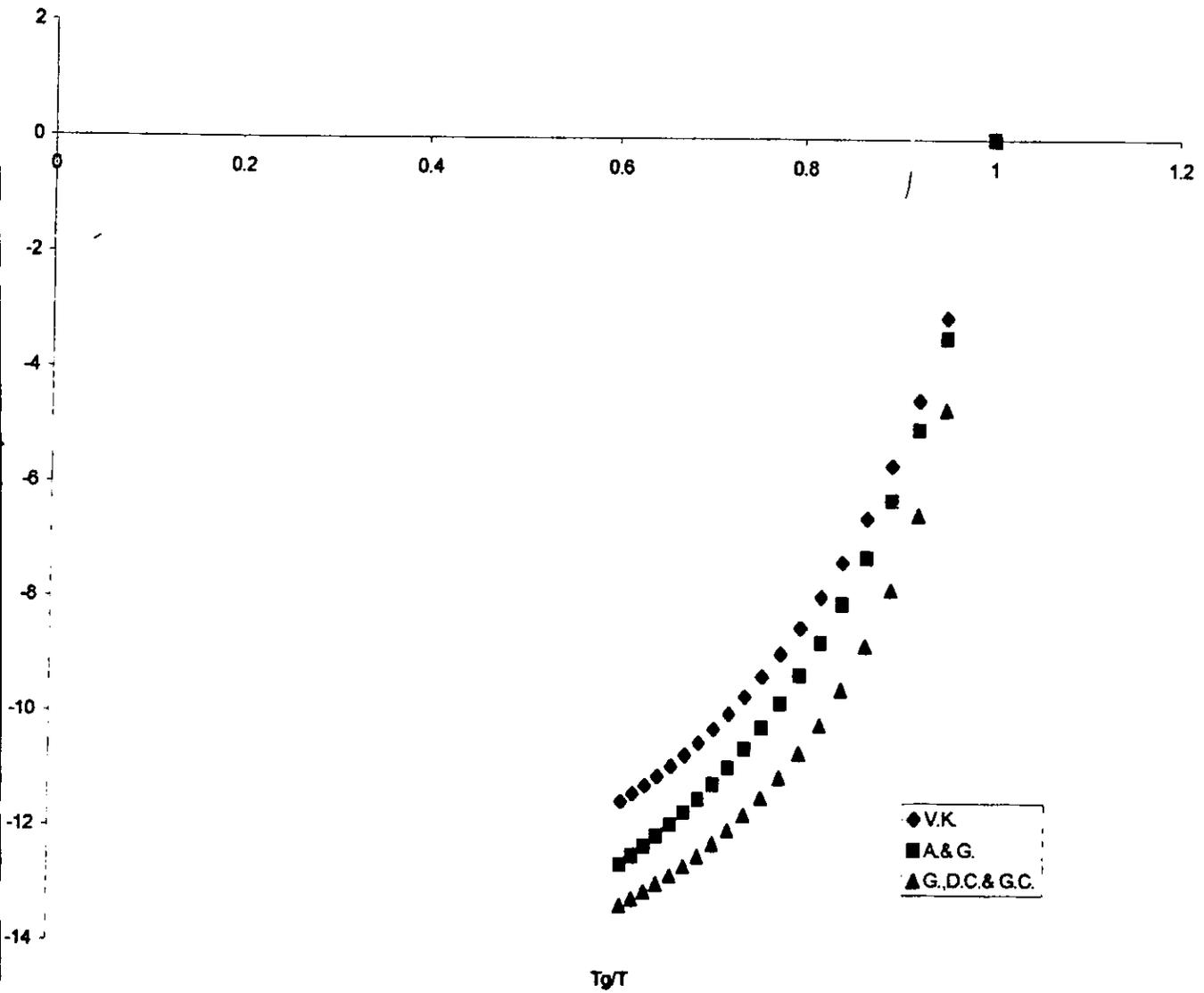


[FIG. 3.4] Gráfica comparativa de los tiempos de relajación predichos por los tres modelos descritos para la sustancia Poliestireno; los tiempos esperados para la formulación VK son menores en magnitud, en tanto que los tiempos esperados por la hipótesis del modelo G – D.C. – G.C., son los de mayor magnitud.



[Fig. 3.5] Gráfica en la cual se hace la comparación de las diferentes predicciones de los tiempos de relajación para la sustancia Polivinil-cloro; es notorio que en este caso los valores esperados por los modelos A-G y G-D.C.-G.D. son coincidentes en un amplio rango, en tanto que en la predicción VK se esperan valores de mayor magnitud.

Predicciones de tiempo de relajación para PVAc



[Fig. 3.6] Gráfica en que se visualiza la diferencia en las predicciones de los modelos descritos para la sustancia Polivinil-acrilato, las magnitudes menores para los tiempos de relajación son las esperadas por el modelo VK en tanto que a partir de la formulación G - DC - GC se esperan las mayores.

1

COMPORTAMIENTO DE LAS SUSTANCIAS DE DSC

RESUMEN

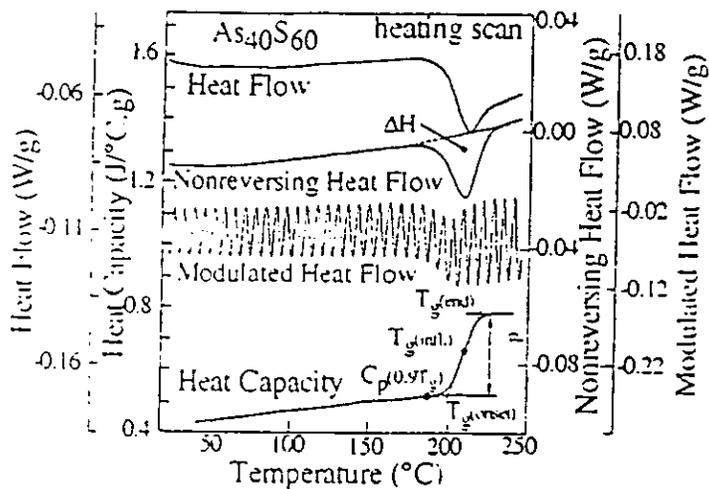
Como una aplicación directa de la metodología desarrollada en el presente trabajo, es decir, a partir de la determinación del comportamiento $C_p(T)$, la realización del cálculo de la entropía $S(T)$ y su instauración analítica en el modelo teórico, dada la disposición de datos se pudo realizar el ejercicio de predecir el tiempo de relajación $\tau(T)$ y contrastarlo con las mediciones experimentales de éste. Dentro de la investigación llevada a cabo por los laboratorios farmacéuticos, — en la cual se estudia la utilización, de excipientes en estado vítreo, para los medicamentos, — se han realizado mediciones calorimétricas DSC & MDSC para las sustancias lactosa y sacarosa, entre otras.

INTRODUCCIÓN

La determinación de la temperatura de transición vítrea T_g , es relevante dada la importancia de este parámetro, tanto en la preparación de materiales, como en los modelos que se formulan para entender el fenómeno.

La manera experimental más generalizada en que T_g es definida es referente al tiempo de relajación τ y a la velocidad de enfriamiento V_e , cuando estas variables toman los valores de $\tau=100$ segundos y $V_e=10K/min$ se establece que se está en la temperatura de transición.

Una de las técnicas ampliamente usada en las dos últimas décadas es la denominada DSC (Differential Scanning Calorimetry) en la cual un salto característico en la magnitud del flujo de calor —correspondiente a un cambio similar en la capacidad calorífica— es usualmente considerado como la indicación de la transición, como se muestra en la figura.



[Fig. 4.1] Resultados típicos de la medición del calentamiento de una muestra de As-S. HF, flujo medido con la técnica DSC convencional; MHF, NHF y calor específico, medidos en MDSC. Wagner J. Of N. Crys. S (1998) 753

La facilidad de la preparación de la muestra, así como la pequeña cantidad necesaria para el experimento hacen de esta técnica una de las más populares.

El método DSC ha sido reconocido como una herramienta útil en la interpretación de eventos térmicos que tienen relación con la estructura, por sus mediciones de flujo de calor y determinación de temperaturas de diversas transiciones. Dado que la temperatura de transición vítrea varía con la "historia térmica" de la sustancia, previamente a la medición en el rango de la transición, se elevan las muestras a una mayor temperatura, donde se equilibran por cierto tiempo.

Sin embargo, es necesario señalar que la técnica convencional DSC tiene limitaciones, tales como la relación inversa entre sensibilidad y resolución que impide se puedan aumentar simultáneamente, dado que la habilidad para detectar transiciones no muy marcadas depende tanto del ruido de fondo que pueda tener la señal de flujo de calor, así como también de la señal subyacente que puede estar dependiendo de los materiales con que están hechas las piezas del detector. Por otro lado la resolución puede elevarse si se opera con pequeñas muestras y tasas de calentamiento bajas, sin embargo el tamaño de la señal decrece con la reducción del tamaño de la muestra y también con la disminución en la velocidad de calentamiento.

Por ello se ha desarrollado una nueva técnica denominada Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) cuya esencial sofisticación es el uso de una señal oscilante que permite obtener información única no accesible en DSC convencional.

El diseño más común de este instrumento funciona midiendo la diferencia de flujo de calor entre la muestra y una referencia inerte en función del tiempo y la

temperatura, siendo que ambos ---muestra y referencia--- están bajo las mismas condiciones de presión y temperatura.

En el diagrama se pueden observar los elementos esenciales: un disco metálico, es el medio principal de transferencia de calor, en el cual se sostienen los recipientes: donde se coloca la muestra, y el de referencia (que se deja vacío).

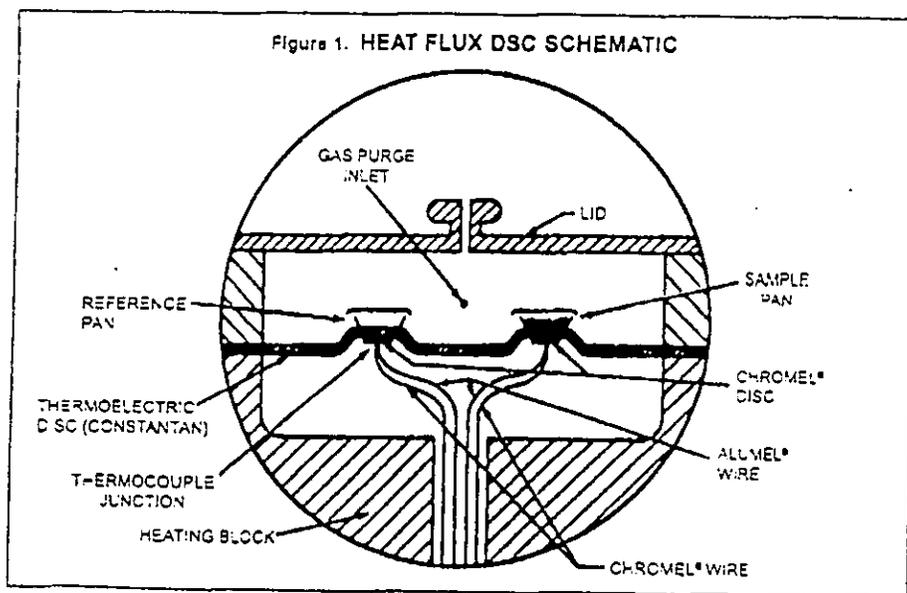
Al irse transfiriendo el calor a través del disco, éste es medido por termopares formados por la unión del disco A y pastillas de chromel[®] situadas en la parte inferior de los recipientes. Estos termopares están conectados en serie y miden la diferencia de flujo de calor usando una expresión térmica análoga a la ley de Ohm:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D}$$

Donde: $\frac{dQ}{dt}$ = flujo de calor

Y ΔT es la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia y R_D es la resistencia térmica del disco A; usualmente hecho de constantan[®], un material termoeléctrico.

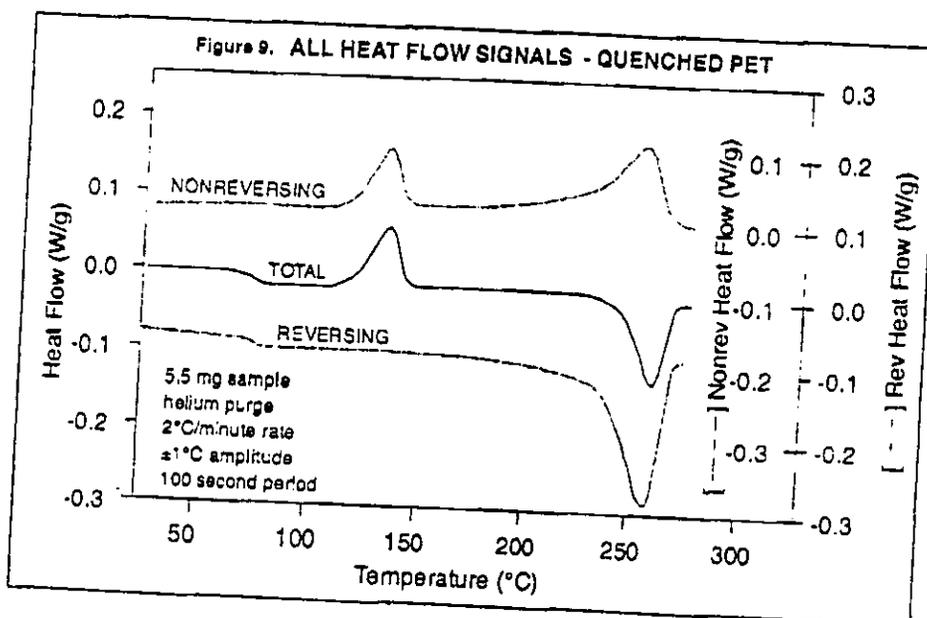
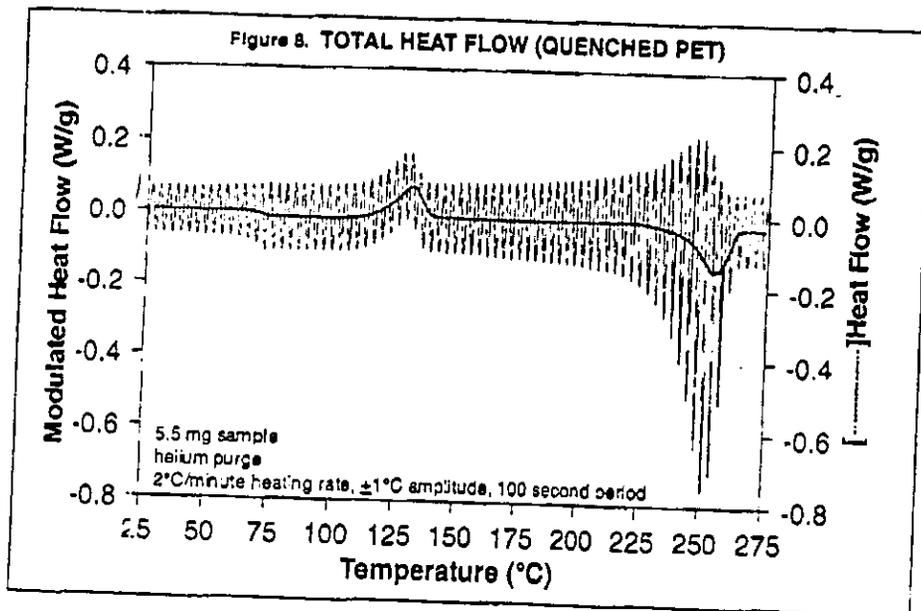
Cables de chromel y de alumel sujetos a las pastillas de chromel y forman termopares que directamente leen la temperatura de la muestra.



[®]CHROMELED[®] and ALUMEL[®] are registered trademarks of Hoskins Manufacturing Company

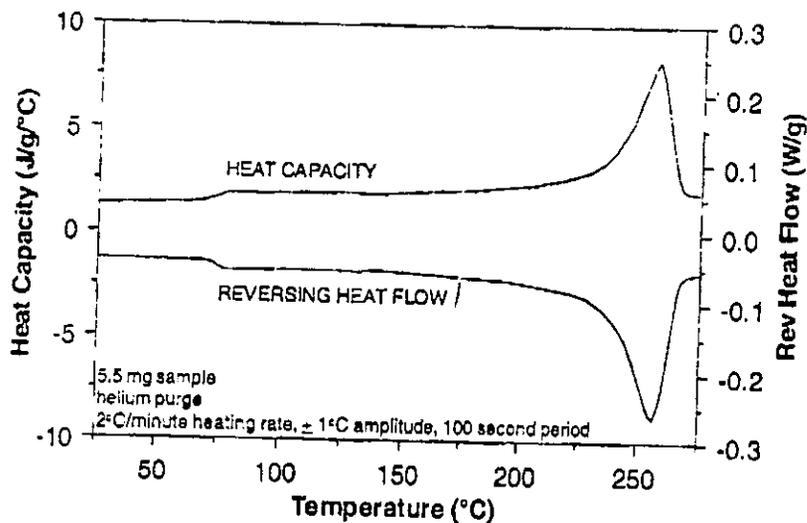
[F : 4 2] Diseño esquemático del calorímetro DSC típico. En él se muestra los contenedores para la muestra y el de control así como los pares termoeléctricos

En el método MDSC se emplea una tasa de calentamiento oscilante, la cual modula la respuesta térmica de la muestra, para su posterior análisis, la señal es deconvolucionada utilizando la transformada de Fourier teniendo así mediciones tanto de flujo de calor total (HF), como de reversible (RHF), y no reversible (NHF). La figura muestra ejemplos típicos de la señal de respuesta.



[F - 4 3] Ejemplo de respuestas generadas por la técnica MDS a) señal oscilante b) señal de convulsiónada (MDSC How does it work?)

Para la determinación de la función $C_p(T)$ se utiliza la curva de flujo de calor reversible (RHF), tomando el cociente de éste con la velocidad de calentamiento (Heat Rate):



[F 44] Medición de calor específico a través de la medida del Flujo de Calor Reversible para la sustancia Zafiro como ejemplo (MDSC How does it work?)

$$C_p [J/^\circ g] = RHF [W] / HR [^\circ/s] m [g]$$

En este caso, $HR = [2^\circ / \text{min}] = \frac{1}{30} [^\circ/s]$

$$HRm = \left[\frac{1}{30} \right] (.006) = 2 \times 10^{-4} [^\circ g/s]$$

Así que el factor que multiplica al flujo de calor (RHF) es $5 \times 10^{-3} [s/^\circ g]$

$$C_p [J/^\circ g] = RHF [J/s] 5 \times 10^3 [s/^\circ g]$$

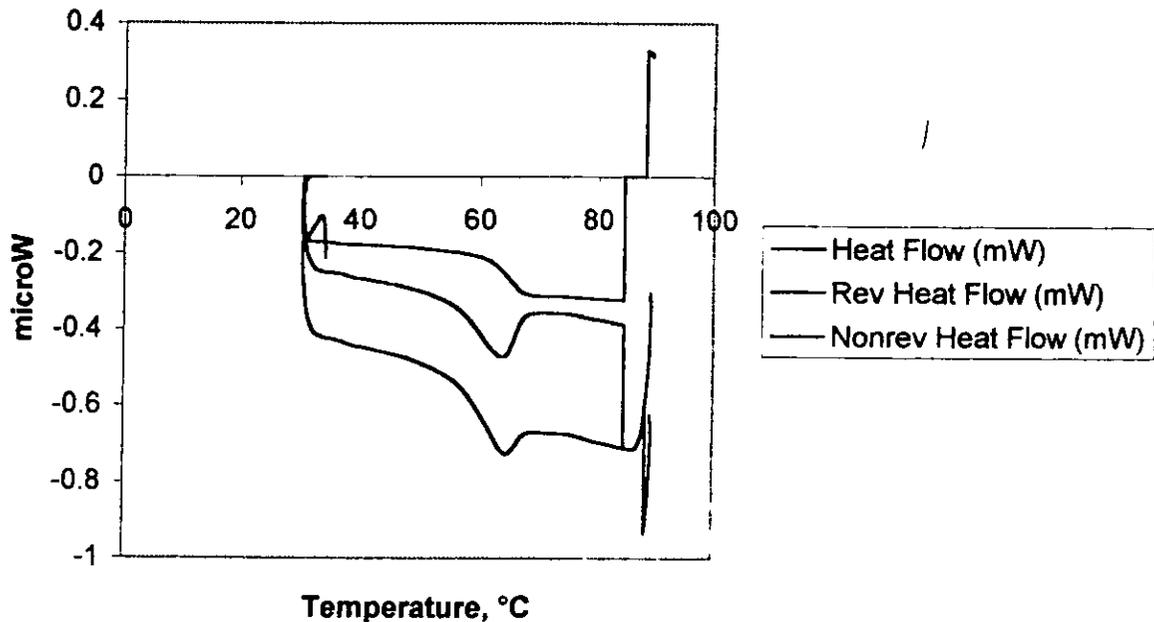
y

$$C_p [J/^\circ \text{mol}] = C_p [J/^\circ g] \text{ peso mol [g]}$$

SUCROSA

Esta sustancia (también denominada sacarosa) es muy abundante en los organismos biológicos y es, entre los azúcares, de las más estudiadas.

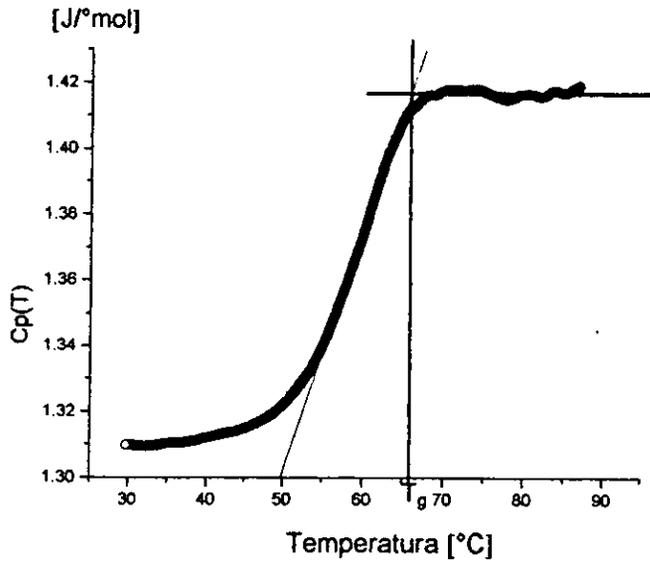
Los datos aquí analizados fueron medidos en octubre de 1998 en los laboratorios Inhale, utilizando la técnica 'Modulated DSC' siendo el tamaño de la muestra, 6mg.



[FIG. 4.5] Determinación de la transición vítrea de Sucrosa en MDSC mostrando el flujo de calor, total, reversible y no reversible.

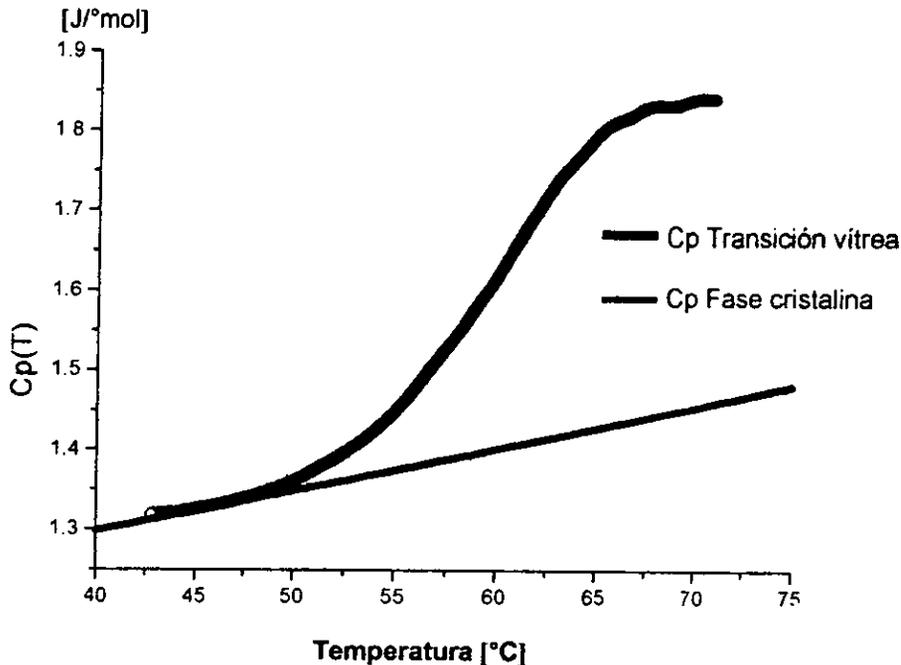
Para la determinación de $C_p(T)$ se utiliza la curva de flujo de calor reversible, la cual es multiplicada por los factores descritos en la sección anterior, esto es, el inverso de la velocidad de calentamiento HR y la masa.

La siguiente curva muestra el comportamiento de $C_p(T)$ para Sucrosa; en ella se hace la determinación de la temperatura de transición vítrea ficticia tal como lo define Scherer (1970), es decir, como la intersección geométrica de las aproximaciones lineales al comportamiento de $C_{p(\text{liquido})}$ y $C_{p(\text{vitreo})}$, siendo el valor de $T_g = 65.56^\circ\text{C}$.



[FIG. 4.6] Comportamiento de $C_p(T)$ para Sucrosa, observado experimentalmente (Inhale, labs, 1998)

Sabiendo que el comportamiento de $C_p(T)$ para Sucrosa en estado cristalino puede ser descrito por la expresión: $C_p(T)_{cr.} = 1.1269 + 0.004524 T + 6.24 \times 10^{-6} T^2$, es inmediata la estimación de T_0 , puesto que $Sc(T_0) = 0$ y como $Sc(T) = \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$ el punto donde $C_p(\text{vítreo})$ y $C_p(\text{cristalino})$ coinciden es precisamente donde el exceso de entropía es nulo, esto es en $T_0 = 45.7^\circ \text{C}$.



[FIG. 4.7] Comportamiento de $C_p(T)$ para Sucrosa cristalino y vítreo, el punto de intersección determina la temperatura a la cual $Sc(T) = 0$.

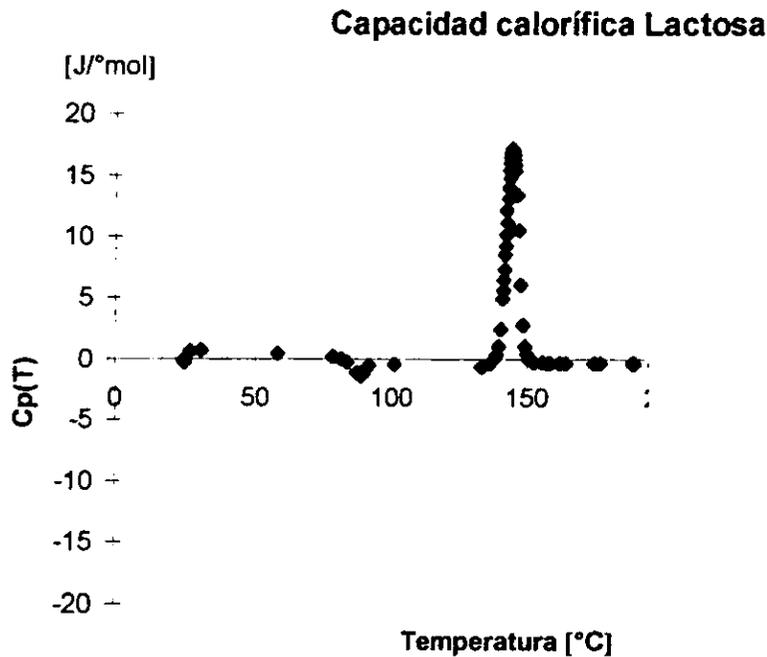
Lactosa

El análisis del comportamiento de esta sustancia se hizo a partir de los datos experimentales obtenidos en un reporte de los laboratorios Inhale a finales de 1988^(4.1), utilizando el método DSC estándar, siendo la muestra de 24mg y la velocidad de calentamiento HR = 10°/min por lo cual la proporcionalidad es:

$$C_p [J/^{\circ}g] = HF[W] / HR [^{\circ}/s] m [g]$$

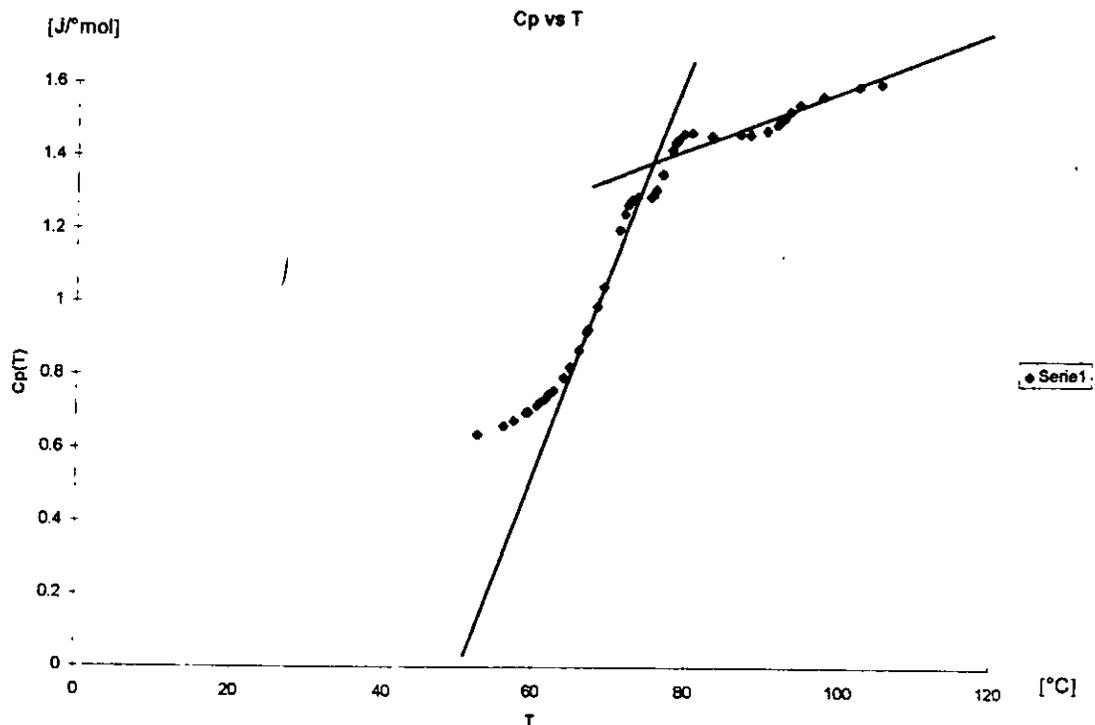
$$C_p [J/^{\circ}g] = 2.5 \times 10^3 [s/^{\circ}g] HF [J/s]$$

$$C_p [J/^{\circ}mol] = C_p [J/^{\circ}g] w_m [g]$$



[FIG. 4.8] Gráfica del comportamiento de $C_p(T)$ para lactosa, mostrando la transición vítrea y la fusión

Al igual que en el caso de la sustancia anterior, la determinación de T_g se realizó hallando la intersección entre las funciones ajustadas a los intervalos (45, 72) y (80, 100), siendo el valor de $T_g=73.7^\circ\text{C}$.

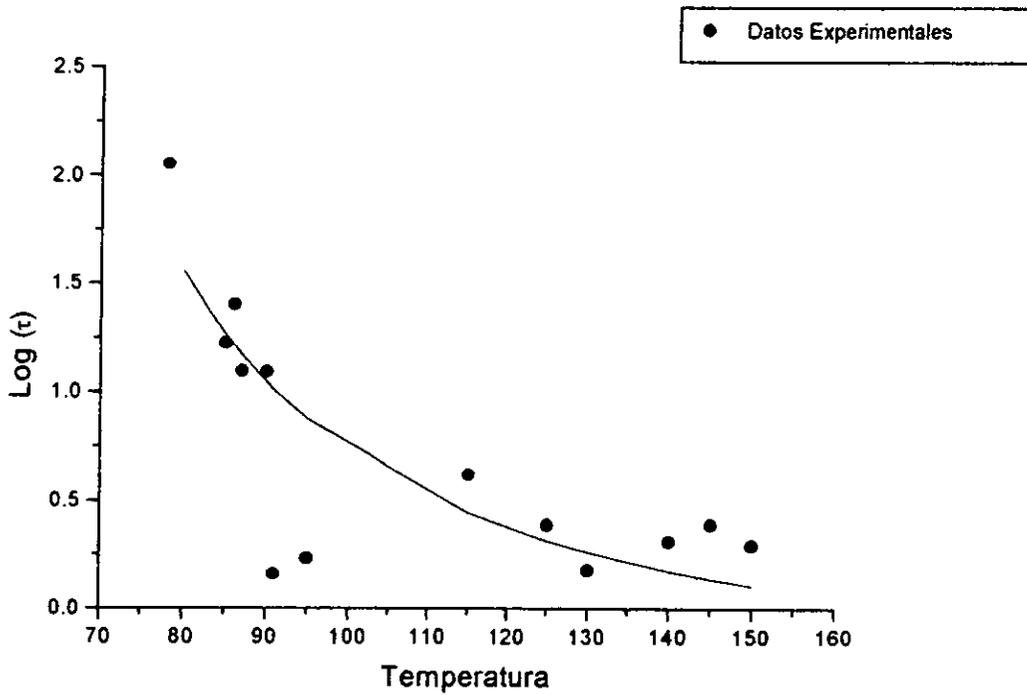
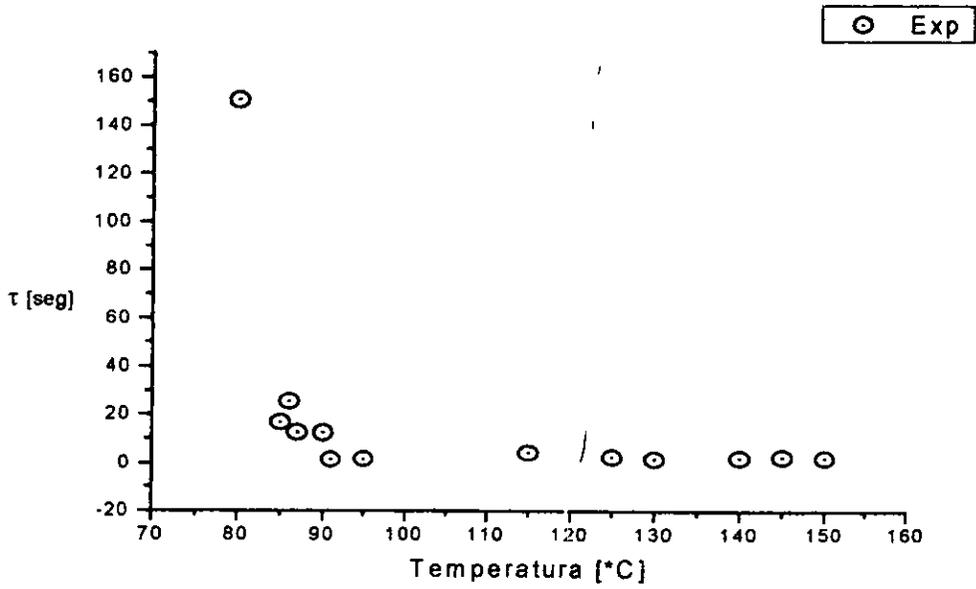


[FIG. 4.9] Comportamiento de C_p para Lactosa durante la transición vítrea, y aproximaciones lineales a las fases; líquida y vítrea

Asimismo se graficaron los datos obtenidos en la medición de los tiempos de relajación:

$(T - T_g)[^\circ\text{C}]$	$\tau [s]$	$(T - T_g)[^\circ\text{C}]$	$\tau [s]$
7	60.98	18	1.45
7	240.00	22	1.72
12	29.00	42	4.20
12	4.58	52	2.46
13	25.38	57	1.51
14	125.00	67	2.06
17	12.44	72	2.47
		77	1.98

[FIG. 4.10] Gráfica del tiempo de relajación para Lactosa, medido con la técnica DSC



[FIG. 4.11] Ajuste polinomial a la curva del logaritmo del tiempo de relajación vs temperatura, mediante el programa Origin.

De los datos medidos para el tiempo de relajación se obtuvo la siguiente aproximación.

$$\log a_T = 799.05 / (T - 322.2)$$

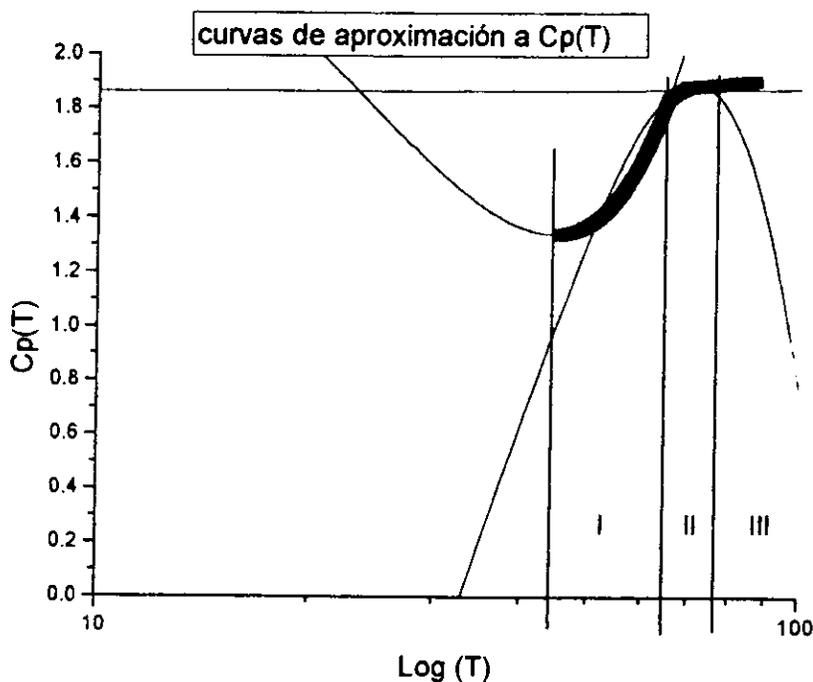
En el siguiente capítulo se hace una evaluación de los datos recopilados.

Capítulo 5

Tiempos de Relajación

De las mediciones reportadas en el anterior capítulo se realiza un análisis en éste a fin de poder evaluar las variables implicadas en la modelación teórica tratada.

A partir de la curva experimental de ΔC_p , utilizando métodos de ajuste polinomial —programa de cómputo 'Origin'— se obtuvo la forma analítica que aproxima a la curva de datos. Dada su forma especial se procedió a considerarla por intervalos para lograr mayor exactitud del ajuste.



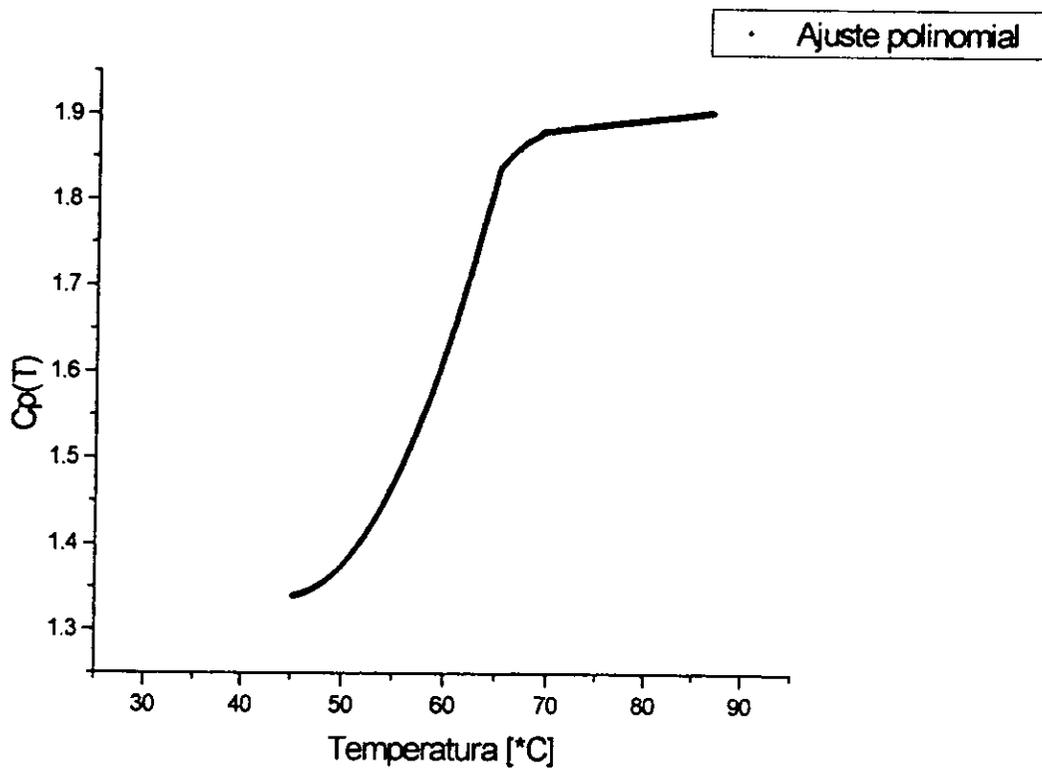
[FIG. 5.1] Análisis de la curva por aproximaciones polinomiales en tres intervalos

Determinando en cada intervalo la diferencia entre la expresión analítica que aproxima a la curva y la ecuación de $C_p(T)$ para la fase cristalina (eq. 4.7^(5.2)), esto es:

$$\Delta C_p = C_{p\text{trans}} - C_{p\text{vit}}$$

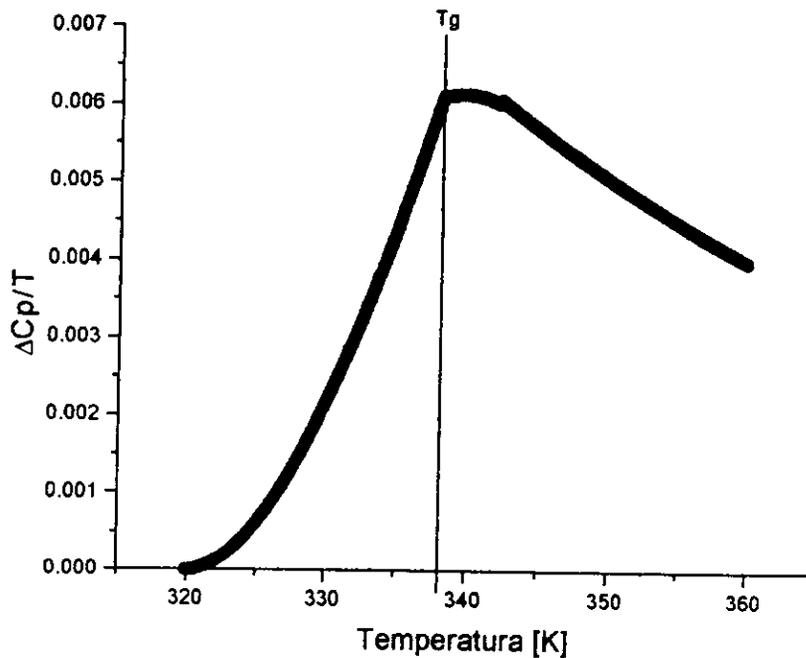
Intervalos

- | | | |
|-----|----------|---|
| I | (45, 65) | $\Delta C_p = 2.52 - 9.94 \times 10^{-7} T + 1.16 \times 10^{-3} T^2$ |
| II | (65, 69) | $\Delta C_p = -5.85 + 18.22 T - 1.33 \times 10^{-3} T^2$ |
| III | (89, 80) | $\Delta C_p = 0.733 + 4.394 \times 10^{-3} T$ |



[FIG. 5.2] Representación analítica de C_p utilizando las aproximaciones generadas por el programa para Sucrosa

Posteriormente se realizó la gráfica $\Delta C_p/T$ para visualizar la entropía configuracional y ajustar la constante de integración que cumpliera con $S_c(T_0)=0$.



[Fig. 5.3] $\Delta C_p/T$ experimental para Sucrosa. El área bajo la curva es la entropía configuracional

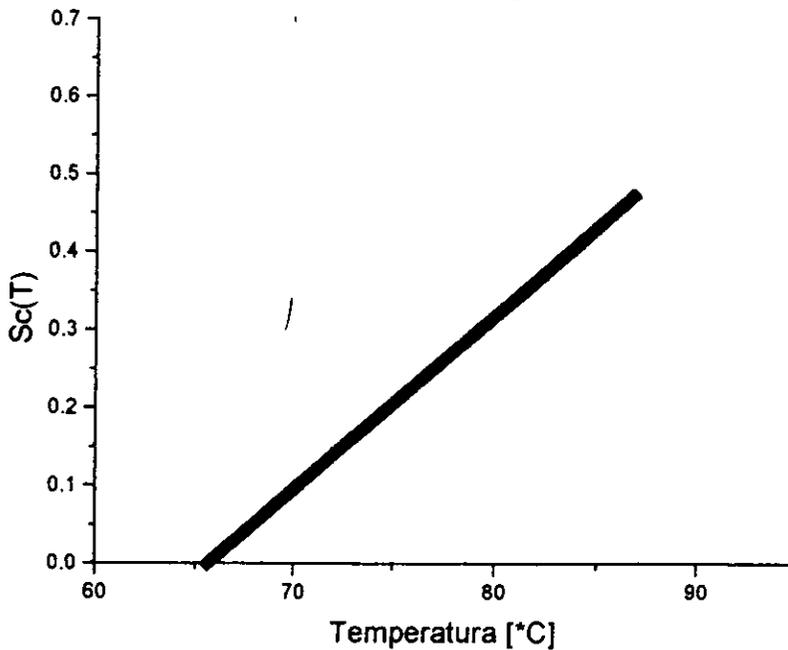
Para el intervalo entre T_0 y T_g la entropía puede ser integrada numéricamente en el programa, por lo que el intervalo donde interesa su expresión analítica será $T \geq T_g$; a la cantidad anterior la denominamos S_0 , esto es, a la integral de T_0 a T_g .

$$S_0 = \int_{T_0}^{T_g} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT$$

De modo que se puede generar una imagen gráfica de ΔS a partir de:

$$S_c(T) = S_0 + \int_{T_g}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} [T > T_g] dT$$

[Fig. 5.5] ♦ Entropía configuracional



$$S_c(T) = 3.462 + .733 \ln T + 4.394 \times 10^{-3} T \text{ [J/}^\circ\text{]}$$

para $T > T_g$.

Así que podemos proceder a la estimación del tiempo de relajación mediante la expresión de Adam & Gibbs.

$$\log a_T = A / T S_c(T)$$

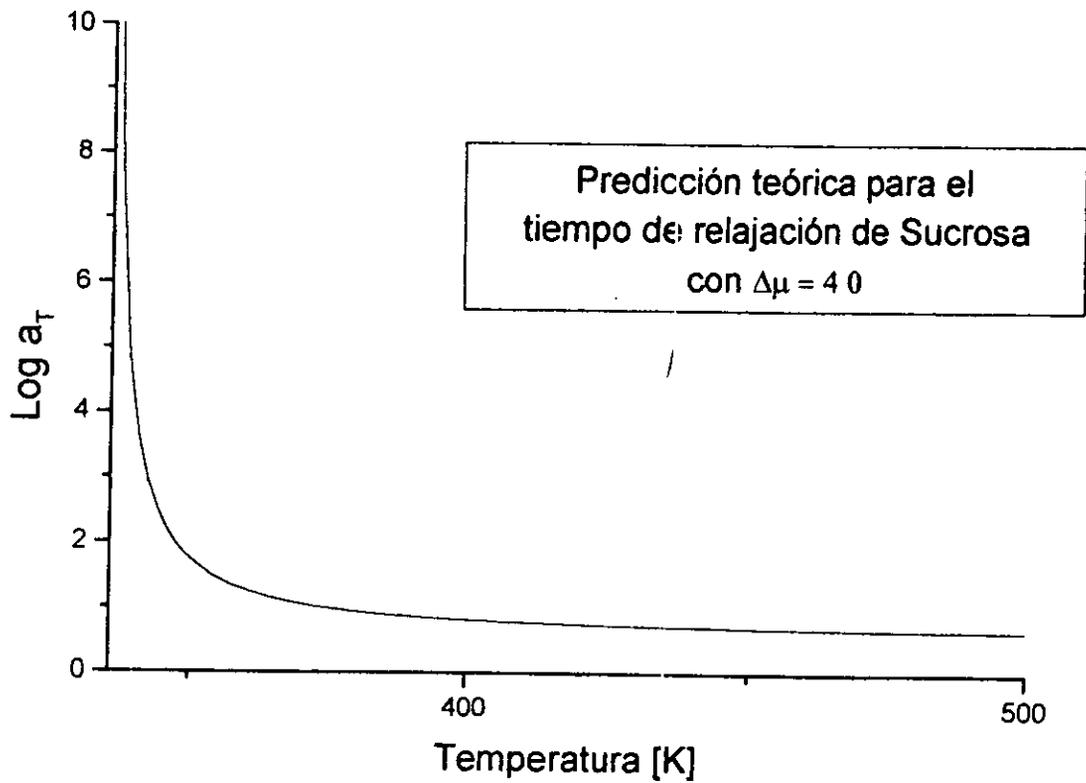
con $A = \Delta\mu s_c^* / k \text{ [J/mol]}$

como $s_c^* / k \sim \ln W^* \sim .693$

$$\log a_T = 1.596 \left\{ \frac{1}{T_g S_c(T_g)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right\}$$

$$\log a_T = \left\{ \frac{1.5696}{7.083} - \frac{1.596}{T S(T)} \right\}$$

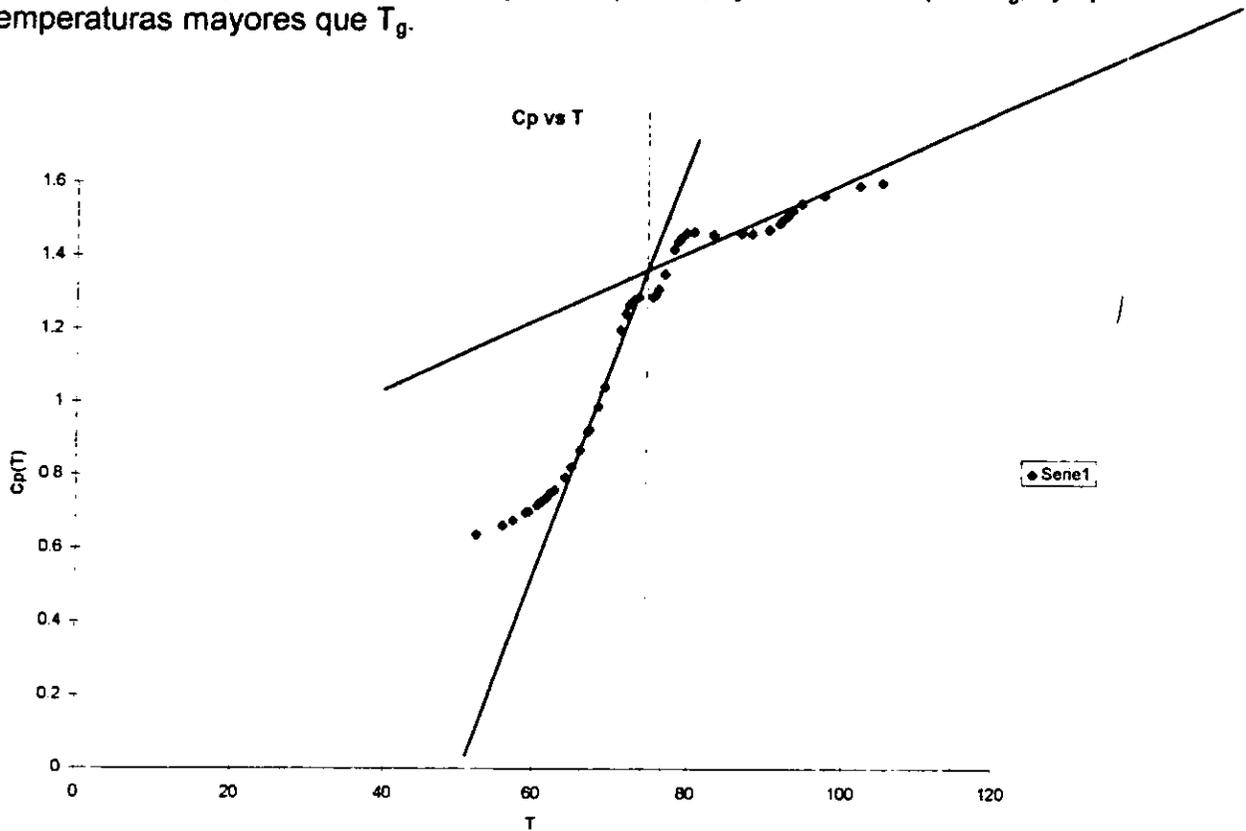
donde $S(T) = .733 \ln T + 4.39 \times 10^{-3} T + 3.46 \text{ [J/}^\circ\text{]}$



[Fig. 5.6] Esta gráfica de la predicción para el tiempo de relajación de Sucrosa habrá de ser comparada con mediciones experimentales.

LACTOSA

En el caso de lactosa se procedió similarmente. Primero se realizó el ajuste a la Curva de $C_p(T)$ para valores mayores que T_0 y menores que T_g , y para temperaturas mayores que T_g .



[FIG. 5.7]

$$C_p(T)_{\text{transición}} = .771 + .0592 T$$

$$C_p(T)_{T > T_g} = -3.52 + 1.023 T$$

La intersección de las rectas que aproximan los comportamientos de la fase vítrea y la fase líquida da la temperatura de transición vítrea, $T_g = 73.7^\circ\text{C}$.

Así que

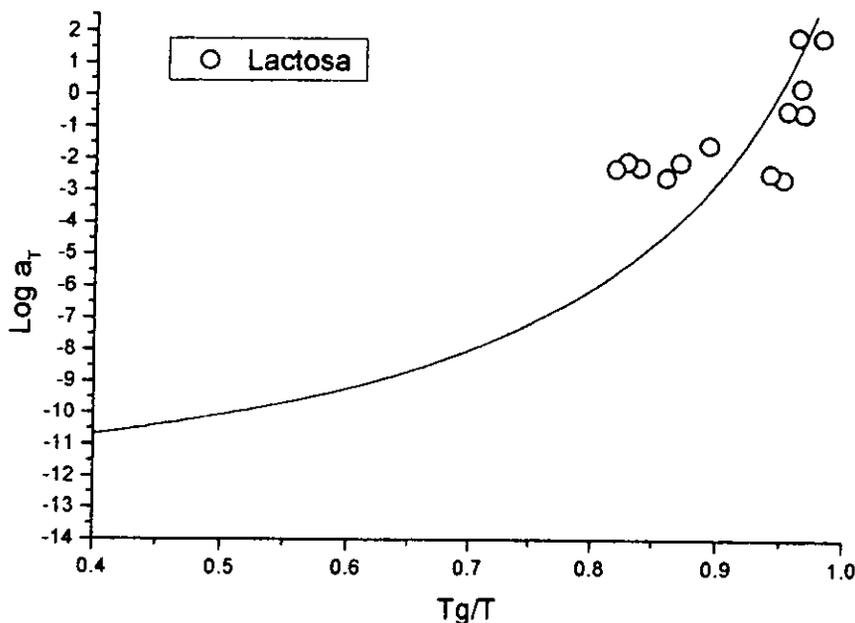
$$S(T) = S_0 + \int_{T_0}^T C_p(T) / T dT$$

Por lo cual, para $T > T_g$: $S_c(T) = -68.73 - 3.5 \ln T + 1.023T \text{ [J/}^\circ\text{]}$

Bajo la misma suposición utilizada en el caso anterior resulta que:

$$\log a_T = \left\{ \frac{1.5696}{1.2045} - \frac{1.596}{A'T+B'T \ln T + C'T^2} \right\}$$

Por otro lado analizando la curva de los tiempos de relajación medidos podemos ver que, utilizando asimismo el programa Origin, se tiene como una buena aproximación a la curva siguiente:



[Fig. 5.8] Ajuste analítico a la curva de datos experimentales para el tiempo de relajación de Lactosa.

La forma analítica de esta curva es del tipo V.F.T.

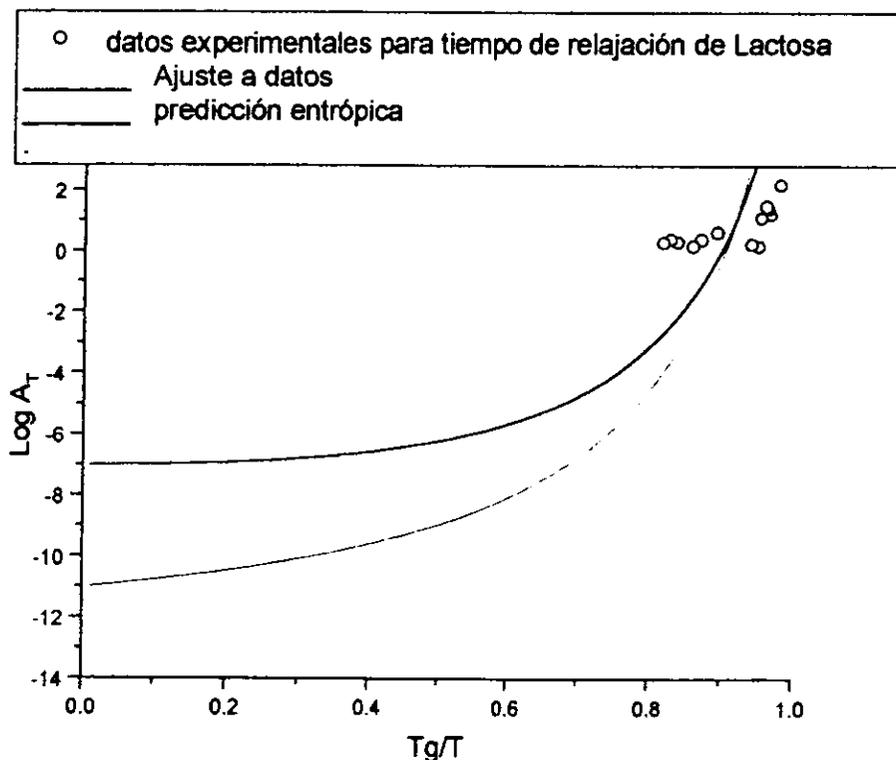
Esto es:

$$\text{Log } a_T = A - B T_0 / (T - T_0)$$

Con $T_0 = 322.2[\text{K}]$, $A = 12.5$ y $B = 2.48$

Este último parámetro, B, nos dice que se trata de una sustancia vítrea clasificada como frágil.

Si comparamos las expresiones referentes al tiempo de relajación, la proveniente de la predicción del modelo entrópico y la curva ajustada a los datos experimentales, podemos apreciar la validez de la aproximación.



[FIG. 5.9]

En el gráfico se puede ver que los tiempos esperados por el modelo que toma en consideración a la entropía configuracional son menores a los medidos.

El suponer el comportamiento de C_p en el estado cristalino como constante hace que la cantidad de entropía excedente sea sobrestimada, como consecuencia se tienen predicciones inferiores a los tiempos medidos puesto que el tiempo de relajación y la entropía son inversamente proporcionales.

Sin embargo, dada la dispersión mostrada en las medidas reportadas, para dar una más precisa apreciación sería prudente hacer el análisis con nuevas mediciones incluyendo la del comportamiento de C_p en la fase cristalina.

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

La evaluación directa del comportamiento de $C_p(T)$, y el uso de la expresión para el cálculo de la entropía para así poder predecir el tiempo de relajación en la transición vítrea, muestra ser una metodología útil en el análisis de las sustancias analizadas, al obtener resultados que describen la respuesta del sistema.

Podemos afirmar que los resultados validan la utilización del modelo entrópico Adam-Gibbs para el análisis de los azúcares, y señalar, asimismo, que para lograr un análisis mas preciso, dada la dependencia de la transición a la velocidad del calentamiento, es necesario considerar esta variable e investigar su relación con los tiempos de relajación.

Puesto que la entropía configuracional se calcula a partir de la diferencia de $C_p(T)$ en las fases vítrea y cristalina, es necesario también analizar experimentalmente el comportamiento de $C_p(T)$ de la sustancia en estado cristalino, para incluirlo dentro del análisis.

Es importante también señalar que dada la existencia de entropía vibracional y rotacional, la estimación de éstas se puede lograr a partir del refinamiento de las mediciones que disminuyan la incertidumbre en los datos que se obtienen.

Se proponen corridas de experimento en rangos mas amplios con el fin de visualizar más plenamente la transición, para la medición de $C_p(T)$, se mejoraría en mucho si el rango de datos cubre desde temperaturas cercanas a la temperatura de fusión y hasta temperaturas inferiores a T_0 , en el caso de las mediciones de tiempos de relajación, se recomienda la realización de diversas mediciones en las cuales la muestra es llevada a la temperatura en que se mide esta variable, a diferentes tasas de calentamiento.

transiciones de fase

Dentro de la clasificación de las transiciones de fase, se definen como de primer orden a la fusión y a la sublimación, donde sucede que tanto la presión P como la temperatura T permanecen constantes, es decir $dP = dT = 0$, mientras que la entropía y el volumen varían.

De hecho, cualquier cambio de fase que satisfaga las siguientes condiciones:

- 1) Se tienen cambios tanto en la entropía como en el volumen, y
- 2) Las derivadas de 1^{er} orden de la función de Gibbs presentan discontinuidades,

se denominan como, cambio de fase de primer orden.

Consideremos una sustancia pura para la cual existan los tres estados de agregación —sólido, líquido y gas— al variar reversiblemente la temperatura y la presión de esta sustancia respecto a un estado de equilibrio, la variación de la energía libre de Gibbs, por unidad de masa es:

$$dg = \left[\frac{\partial g}{\partial T} \right]_P dT + \left[\frac{\partial g}{\partial P} \right]_T dP$$

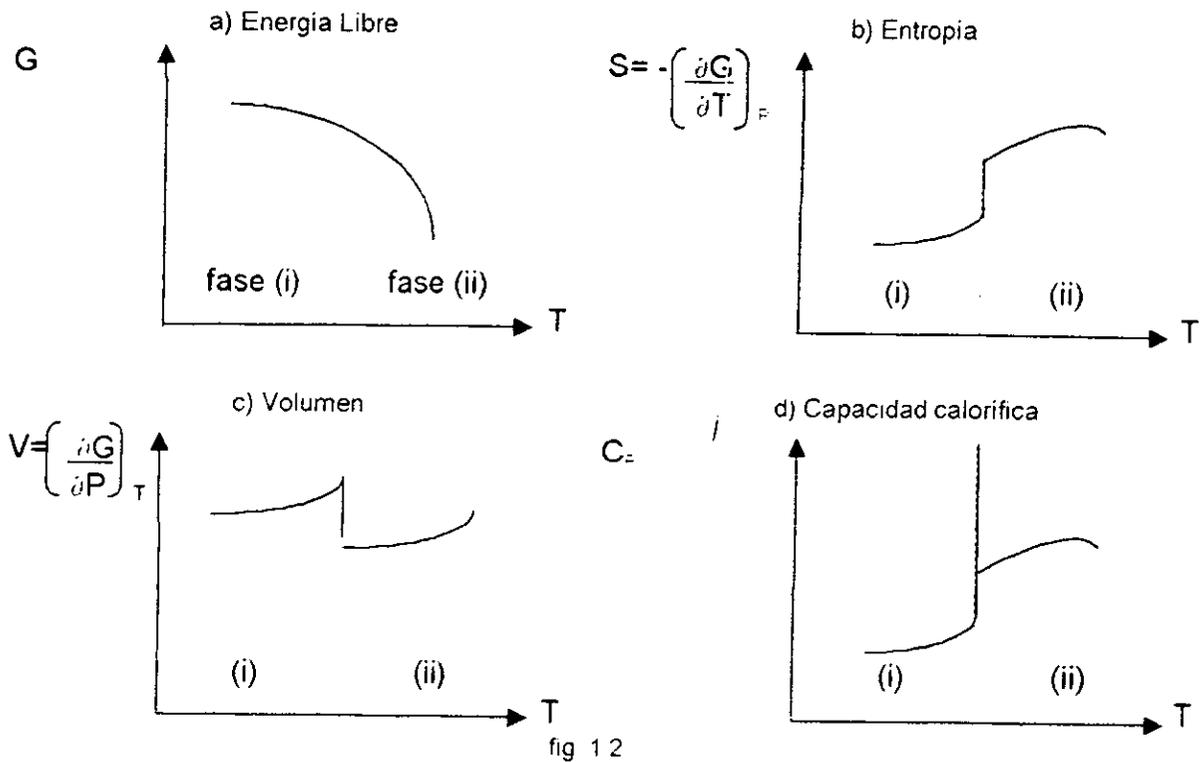
siendo que la entropía y el volumen específicos están dados por

$$-s = \left[\frac{\partial g}{\partial T} \right]_P \quad v = \left[\frac{\partial g}{\partial P} \right]_T$$

entonces

$$dg = -sdT + vdP$$

Las siguientes gráficas muestran el comportamiento aproximado de las funciones: Energía libre de Gibbs, Entropía, Volumen y Capacidad Calorífica dependientes de la Temperatura en las inmediaciones del cambio de fase, el cual se considera reversible.



Como consecuencia de la discontinuidad de la entropía (b) y dado que el calor específico en términos de entropía se puede escribir como $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ en la transición se tiene que el valor de C_p se muestra indeterminada cuando coexisten las dos fases.

La coexistencia en equilibrio de dos fases cualesquiera i y ii es

$$g_i(T, p) = g_{ii}(T, p)$$

variando infinitesimalmente T y p , manteniendo el equilibrio tenemos

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T dp = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T dp$$

dado que

$$\left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = v_i \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T = v_{ii}$$

y también por otro lado que

$$-\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P = s_i \quad -\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_P = s_{ii}$$

entonces $(s_{ii} - s_i) dT = (v_{ii} - v_i) dp$

en el límite cuando $dT \rightarrow 0$, $\frac{dp}{dT} \rightarrow \frac{dp}{dT}$

por tanto $\frac{dp}{dT} = \frac{s - s}{v - v}$

Se define al calor latente de la transición por unidad de masa ϵ como

$$\epsilon = T (s_{ii} - s_i)$$

por lo cual se obtiene la ecuación de Clapeyron $\frac{dp}{dT} = \frac{\epsilon}{T(v - v)}$ que se aplica a cualquier cambio de fase de primer orden a Presión y Temperatura constantes.

Para el caso en que $v_{ii} \gg v_i$ podemos aproximar $\frac{dp}{dT} = \frac{\epsilon}{Tv}$

Si v_{ii} representa el volumen de un gas ideal, entonces

$$v_{ii} = RT/P$$

$$\therefore \frac{dp}{dT} = \frac{\epsilon P}{RT^2}$$

entonces $\int \frac{dp}{P} = \frac{\epsilon}{R} \int \frac{dT}{T^2}$

por tanto $\ln(p) = -\frac{\epsilon}{RT} + \text{constante}$

Este resultado se puede aplicar tanto a la sublimación como a la evaporación mostrando el aspecto típico tanto de la curva de presión de vapor, como el de la curva de sublimación.

Similarmente, una transición de fase de segundo orden se denomina a aquella en la cual las primeras derivadas de la función de energía libre de Gibbs $G(T)$ son continuas en la transición pero simultáneamente cualesquiera de las segundas derivadas κ , C_p , β , etc. presente discontinuidad en la transición.

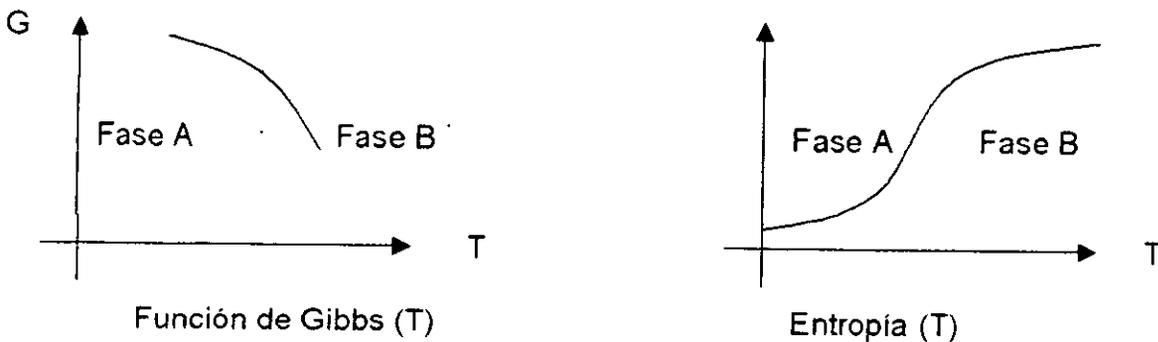
Las transiciones tales como la sublimación, vaporización y fusión se han denominado de primer orden porque las derivadas de primer orden de la función de Gibbs $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$, experimentan variaciones finitas durante el cambio de fase. Pero existen otros cambios de fase en los cuales tanto la entropía como el volumen no varían durante la transición, en tales cambios de fase tanto la temperatura T , como la presión P , la función de Gibbs G , la entropía

S y el volumen permanecen invariables y por lo tanto las funciones de energía H, V, y F tampoco cambian, si se presentan variaciones finitas en las variables calor específico C_p , dilatación volumétrica β , y en el coeficiente de compresibilidad κ , se tiene un cambio de fase de 2º orden, puesto que:

$$C_p = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) \quad \kappa T V = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) \quad \beta V = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)$$

Es decir C_p , β y κ son proporcionales a las segundas derivadas parciales de G.

La anterior distinción fue propuesta primeramente por Ehrenfest y en la fig. A.1 se puede apreciar el comportamiento esperado para las funciones G y S en una transición de este tipo:

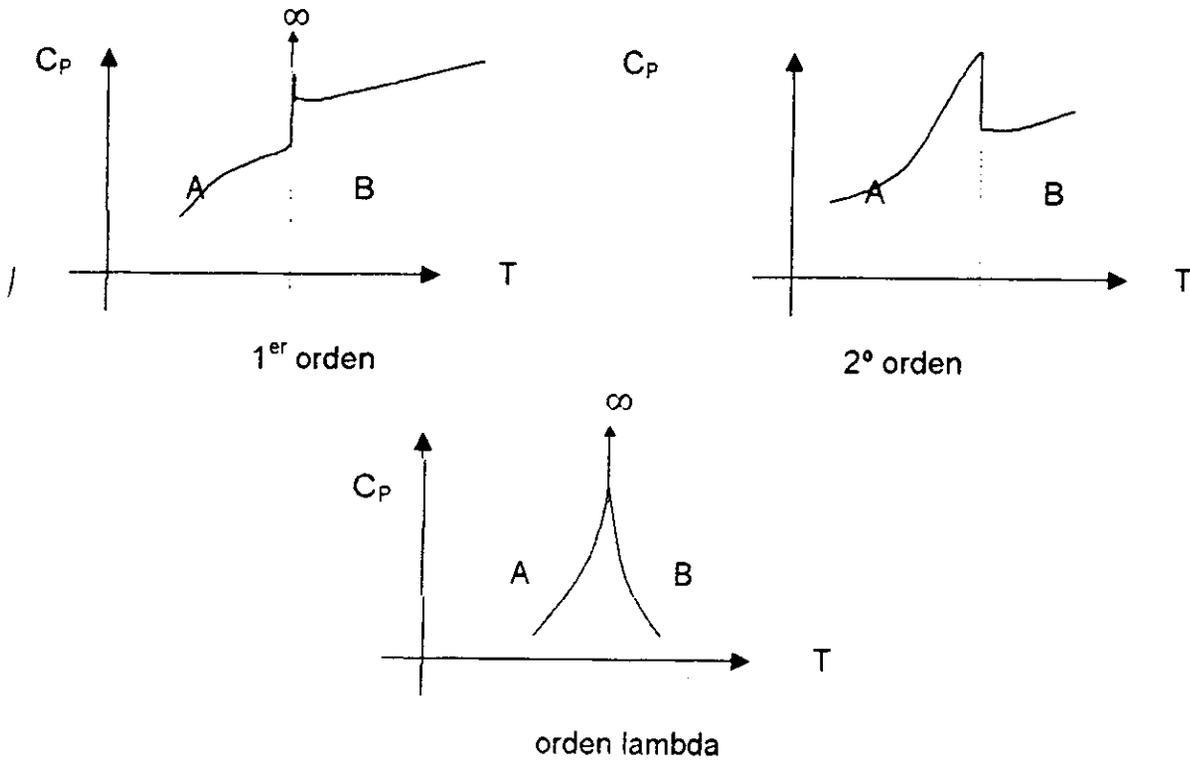


Función de Gibbs y Entropía para una transición de fase de 2º orden

No obstante se pudiese esperar que existan muchos casos de cambio de fase de 2º orden, no es así, pues con mediciones muy precisas se ha llegado a la conclusión de que quizás sólo haya un ejemplo de transición de 2º orden, siendo éste el cambio de conductividad normal a super conductividad en presencia de campo magnético nulo.

Paralelamente tenemos la transición, que se ha dado por llamar lambda por el comportamiento de $C_p(T)$ parecido a tal letra griega, en la cual se tienen tanto T, P y G constantes, presentando igualmente S, V, U, H y F invariantes pero los valores que toman C_p , K y β se tornan infinitos; ejemplos de esta transición son el cambio de orden-desorden en aleaciones, la producción de ferroelectricidad en ciertos cristales, el paso de ferromagnetismo en el punto Curie, el cambio en la orientación iónica en una red cristalina, y el cambio de Helio líquido a super fluido en el punto lambda, entre otros.

La siguiente figura muestra gráficamente los comportamientos comparados de $C_p(T)$ para los tres tipos de transición referidos.



En el primer caso tenemos que C_p permanece finito hasta la temperatura del cambio donde sin previo aviso se hace infinito. sólo si existe una mínima porción en la otra fase en tanto que en la transición lambda aun antes del cambio de fase el comportamiento del sistema parece anticipar el cambio

notas

1. Elliott, 1990
2. Davies & Jones, 1953
3. Duddu
4. Davies & Jones, 1953
5. Zemansky '68, Callen '81, Brochard '63, García Colín '70
6. Elliot '90
7. Angell '91
8. Angell '96
9. Angell '91
10. Kauzmann '48
11. Duddu
12. Angell '91
13. Davies & Jones, Adv. Phys, 340, 1953
14. Ibidem
15. Ibidem
16. Elliot, Phys. Of Amorphous Mat, 1990
17. Ibidem
18. Angell, 1991
19. Ibidem
20. Anderson, 1979
21. Elliot, 1990

1. WLF, 1955
2. Adam & Gibbs, 1965
3. Gibbs, 1960
4. Adam & Gibbs, 1965
5. Ibidem

1. MDSC How Does it Work?, 1997
2. Wagner, 1998
3. Inhale, 1998

1. Scherer, 1984
2. Narayanaswamy, 1971
3. Gibbs & Di Marzio, 1957
4. Scherer, 1984
5. Van Krevelen, 1990
6. Adam & Gibbs, 1995
7. Van Krevelen, 1990
8. Goldstein, del Castillo, García Colín, 1993
9. Di Marzio, Dowell, 1979
10. Gibbs, di Marzio, 1957

1. Scherer, 1984
2. Reiser, 1995

BIBLIOGRAFIA

- Adam, G.; Gibbs, J.H.
"On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass Forming Liquids"
The Journal of Chemical Physics, vol 43 No.1 jul 1965. pp 139-146.
- Anderson, E.W.
Journal of Polymer Science, Part B Polymer Physics, vol 17, 1979.
- Angell, C.A.
"Relaxation in Liquids, polymers and plastic crystals-strong/fragile patterns problem"
Journal of Non Crystalline Solids, vol 131-133, 1991, pp 13-31.
- Angell, C.A.; Sichina, W.
Annual of New York Academy of Science, No. 279 1976 p53.
- Brochard, J.
Termodinamique
1963 Mason y Cle. Éditeurs
- Callen, H.
Termodinámica
1981 Ed. AC.
- Davies, R.O. ; Jones, G.O.
"Thermodynamics and Kinetic Properties of Glasses"
Advanced Physics, vol 2 1953, pp 370-410.
- Di Marzio, E.A. ; Dowell, F.
"Theoretical Prediction of the Specific Heat of Polymer Glasses"
Journal of Applied Physics, vol 50, No.10, oct 1979, pp 6061-6066.
- Duddu, S.P.
"Glassy State and Glass Transition Principles in the Characterization and Development of Pharmaceutical Solids"
1998, pre-print draft.

Elliot, S.R.
"Physics of Amorphous Materials"
1990, capítulo 2.

García Colín, L
Introducción a la termodinámica clásica
1970 Trillas, ed.

Gibbs, J.H.
"Modern Aspects of Vitreous State"
vol19, de. Mac Kenzie, 1960

Gibbs, J.H. ; Di Marzio, E.A.
"Nature of Glass Transition and the Glass State"
The Journal of Chemical Physics, vol 28, No.3 mar.1958, pp 373-383

Goldstein, P.; del Castillo, L.F.; García-Colín, L.S.
"Determination of the Isoentropic Temperature on the Glass Transition"
Macromolecules, vol 26 No.4 1993 pp 655-658.

Inhale Therapeutic Systems
Lalor, C.B.; Tan, T.; Lechuga-Ballesteros, D.; Bakry, A.
"Amorphous-Crystalline Transitions of Lactosa"
I.T.S. 1998. [Www.inhele.com](http://www.inhele.com)

Kauzmann, W.
Chemical Reviews, vol 43, 1948 pp 219-256.

Kestin, J.
A Course in thermodynamics
1968 Hemisphere Publishing Co

Kirk & Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology
Wiley Interscience.

Narayanaswamy, O.S.
"Model of Structural Relaxation in Glass"
Journal of American Chemistry Society, vol 54 No. 10 1971 pp 491-498.

Reiser, P.; Birch, G.G.
"Sucrose properites and applications"
Blackie Academic and Professional, Glasgow, Scotland; 1995, capítulo 7 "Physical Properties" pp.186-221

Scherer, G.W.

"Use of Adam-Gibbs Equation in the Analysis of Structural Relaxation"

Journal of the American Ceramic Society, vol 67 No. 7, jul 1984, pp 504-511.

T A Instruments

Thermal Analysis and Rheology Applications

"Modulated DSC (MDSC), How does it work?"

1997, <http://www.tainst.com>

Van Krevelen, D. W.

"Properties of Polymers"

1972 Elsevier Amsterdam caps. 5 y 6.

Wagner, T.; et. al.

"The Structure of As_xS_{100-x} Glasses Studied by Temperature-MDSC"

Journal of Non Crystalline Solids, No. 227-230, 1988 pp752-756.

Williams, M.L.; Landel, R.F.;Ferry, J.D.

"The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids"

Journal of the American Chemistry Society, vol 77, 1955 pp 3701-3707.

Zemansky, W.

Calor y Termodinámica

1968 Mc Graw-Hill