

Cinética de reacciones heterogéneas

1. Introducción

El objetivo de este capítulo es comprender los mecanismos que explican la nucleación de cristales y sus tasas de crecimiento. La teoría de crecimiento cristalino se apoya en la cinética de reacciones heterogéneas, y es de gran utilidad en geología para comprender, por ejemplo, cómo se forman las texturas de las rocas volcánicas (o extrusivas) vs. plutónicas (o intrusivas).

Gran parte de las reacciones químicas en la naturaleza, y aquellas estudiadas por los geólogos, corresponden a reacciones heterogéneas, es decir, involucran dos o más fases, incluyendo minerales, soluciones acuosas, gases o fundidos silicáticos. Existe una gran variedad de reacciones heterogéneas, las cuales pueden clasificarse como:

(1) Intercambio de componentes entre fases:

Por ejemplo, intercambio Fe^{2+} - Mg^{2+} entre:

- olivino y piroxeno
- granate y biotita
- olivino y fundido (magma)

(2) Transiciones de fase simples, en la cual una fase se transforma en otra de idéntica composición química, por ejemplo:

diamante \rightarrow grafito
 cuarzo- α \rightarrow cuarzo- β
 agua líquida \rightarrow agua sólida
 agua sólida \rightarrow agua líquida

Debido al hecho que las fases nuevas formadas tienen la misma composición química que las antiguas, el transporte de masa no es necesario. Sin embargo, el transporte de calor sí juega un rol preponderante. Por ejemplo, y como veremos más adelante, la tasa de crecimiento de los cristales puede ser controlada tanto por la reacción de interfase como por transferencia de calor. Considerando el hecho que la transferencia de calor es más rápida que la de masa (o difusividad química), el crecimiento cristalino controlado por transferencia de calor es considerado más eficiente que el crecimiento cristalino controlado por transporte de masa.

Las transiciones de fase simples pueden clasificarse en dos tipos: a) Transiciones de primer orden: aquellas en las cuales las entalpías de los dos compuestos no son idénticas (ej. grafito a diamante, aragonito a calcita, fusión, cristalización o

vaporización de un mineral); y b) Transiciones de segundo orden: aquellas en que las entalpías de las fases son idénticas, pero el C_p de éstas no es continuo. Si se recuerda que la curva C_p vs. T de los minerales es un sigmoide, en estos casos tiene forma de λ , es decir, presenta “peaks”. En estos casos existe solo un cambio sutil en la estructura, como por ejemplo rotación de algunos enlaces, o desorden de algunos iones, etc. Este tipo de transiciones son complejas y no son objetivo de este curso (algunos ejemplos: transición entre un fundido y un vidrio, transición λ en fayalita).

(3) Transformaciones complejas en las cuales una fase se combina para formar una nueva fase. Este es el tipo más común de reacción, e involucra a gran parte de las reacciones heterogéneas. Por ejemplo:

- precipitación de calcita desde una solución acuosa: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$, y todas las reacciones de precipitación desde una solución acuosa
- condensación de corindón (Al_2O_3) desde la nebulosa solar
- reacción de oxidación de magnetita (Fe_3O_4) a hematita (Fe_2O_3)
- cristalización de olivino ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) desde un magma basáltico, y todas las reacciones de cristalización desde un fundido
- gran parte de las reacciones ígneas y metamórficas etc.

Esta lista es solo un pequeño pincelazo de ejemplos. Uno puede apreciar, extrapolando la lista anterior, que la cinética de reacciones heterogéneas está íntimamente asociada a procesos importantes a escala geológica, entre los cuales se incluyen la formación de rocas ígneas, erupciones volcánicas, y procesos de metamorfismo en la corteza y el manto.

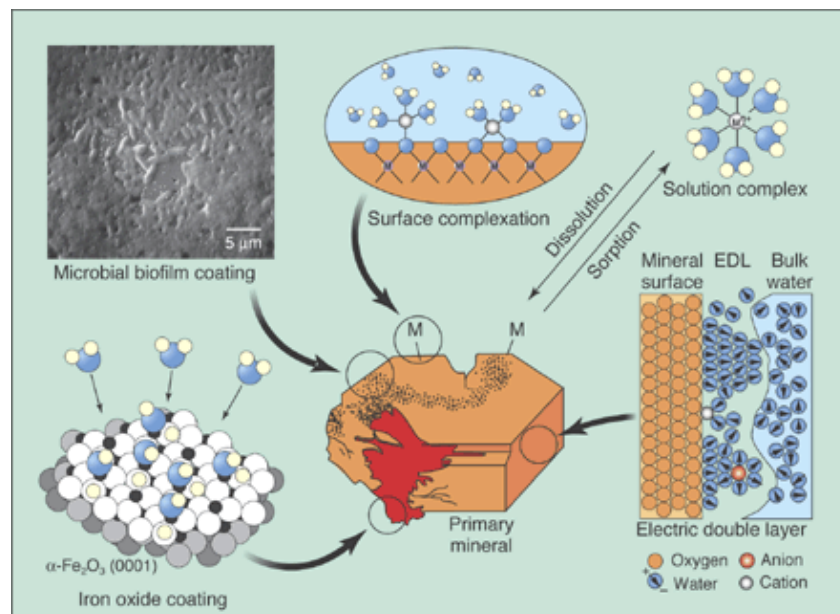


Fig. 1. La figura ilustra la complejidad de las reacciones geológicas en la naturaleza. Éstas suelen involucrar superficies minerales de tamaños variables, interfaces líquido-sólido, sólido-gas, y líquido-gas, y en el caso superficial terrestre, efectos microbiales. Brown, G. (2001) Science 294, 67-69.

(2) Principio de Ostwald y Conceptos Generales

El principio (o regla) de Ostwald permite establecer, de manera cualitativa, qué fase se formará de manera más probable. Es una extensión del criterio del “delta G” que incorpora el factor cinético de la energía de activación (E_a), y se enuncia como:

“ si dos o más fases son termodinámicamente más estables que una tercera, la fase que se formará primero será aquella cuya formación requiera la menor energía de activación o menor reacomodo estructural”.

La regla de Ostwald se ilustra en la siguiente figura. El criterio del delta G nos indica que aquella fase más estable, y por ende la más probable de formarse, sería aquella con el menor ΔG . De acuerdo a ésto, y solo considerando los valores de ΔG de los compuestos o fases A, B y C, la fase estable sería la fase C (menor ΔG). Sin embargo, al considerar el factor tiempo, la fase C no sería la primera en formarse. De la Figura 2 se desprende que la fase A tiene la menor energía de activación ($E_a = |\Delta G^* - \Delta G|$), por lo que sería la primera fase en formarse, seguida por la fase B y luego C. La fase C tiene la mayor energía de activación, por lo que su formación es el resultado de la formación previa de las fases A y B, que espontáneamente se transforman en C con el paso del tiempo.

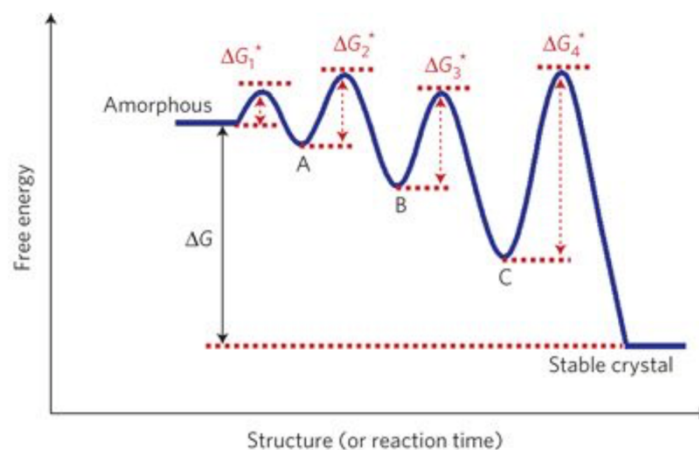


Fig. 2. Regla o principio de Ostwald. Tomado de Chung et al. (2009) Nature Physics 5, 68-73.

La regla de Ostwald permite explicar, por ejemplo, porqué la dolomita es muy abundante en el registro geológico (rocas), pero en ambientes sedimentarios actuales (ej. cuencas marinas) no es posible observar su formación. Este es el llamado “problema de la dolomita”, e involucra los minerales calcita, aragonito y dolomita.

Del principio de Ostwald se desprende que las fases minerales requieren de etapas discretas para formar un compuesto estable, donde cada una de éstas requiere ser superada en términos energéticos para proceder a la siguiente. Estas etapas son las siguientes:

- Nucleación: corresponde a la primera etapa e involucra la agregación de átomos en un grupo o cluster, también denominado “semilla”. Existen dos tipos de nucleación:
 - *Nucleación Homogénea*: en este caso, el cluster o semilla cristalina se forma desde un medio homogéneo, por ejemplo una solución acuosa o un magma.
 - *Nucleación Heterogénea*: involucra más fases presentes, las cuales inciden en la nucleación de la semilla cristalina proporcionando superficies pre-existentes. Por ejemplo, nucleación de burbujas de vapor en un magma sobre cristales ya formados de silicatos u óxidos de Fe.
- Crecimiento: el crecimiento de una semilla cristalina ocurre cuando se supera la barrera energética (ΔG^* o E_a), y ésta comienza a crecer de manera espontánea. El crecimiento involucra dos pasos secuenciales, el primero relacionado con reacciones en la interfase, seguido de un segundo paso mediado por transferencia de masa y calor.
- Aumento del tamaño de grano: el engrosamiento, maduración o del inglés *coarsening*, corresponde a la última etapa en la cual los cristales ya formados pueden aumentar su tamaño por agregación. Este proceso también se conoce como Maduración de Ostwald (Ostwald Ripening), en el cual las partículas o núcleos cristalinos más grandes (más estables) crecen a expensas de los más pequeños (menos estables).

A continuación se describen en detalle cada una de estas etapas.

(3) Nucleación

3.1 Nucleación Homogénea

En términos estrictamente termodinámicos, los cristales se forman desde una solución, por ejemplo, como resultado de un alto grado de saturación de ésta con respecto a una fase de interés. Las fases cristalizadas serán estables si sus ΔG (de formación) se minimizan.

De un punto de vista cinético, los procesos de fluctuación térmica en una solución acuosa o en un fundido silicático llevan primero a la formación de núcleos o *clusters* de átomos por efectos de colisiones en una distribución de partículas (átomos, iones o moléculas) aleatoria, las cuales crecen de manera progresiva. Por ende, se deben

formular expresiones que permitan incorporar los efectos de tamaño del núcleo (también llamada semilla o embrión) en la energía libre de Gibbs total del sistema. La energía total (ΔG_r) necesaria para producir una partícula o núcleo o *cluster* esférico de radio r consta de dos términos o contribuciones: a) un término de volumen (ΔG_v) que expresa la energía del bulto o “bulk” del *cluster*, es decir, de los átomos que conforman el volumen de éste, y b) un término de superficie (ΔG_s), que expresa la energía de los átomos de la superficie de la partícula.

$$\Delta G_r = V\Delta G_v + A\Delta G_s$$

$$\Delta G_r = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \Delta G_{c-m}/V_c + 4\pi r^2 \sigma$$

Donde V y A son volumen y área, respectivamente, ΔG_{c-m} es una fase cristalina más estable que la solución o fundido que la genera, V_c es su volumen molar, y σ es la energía de interfase, también llamada tensión superficial (γ). Si graficamos esta función (ΔG_r), veremos que es el resultado o suma de las contribuciones de volumen y superficie:

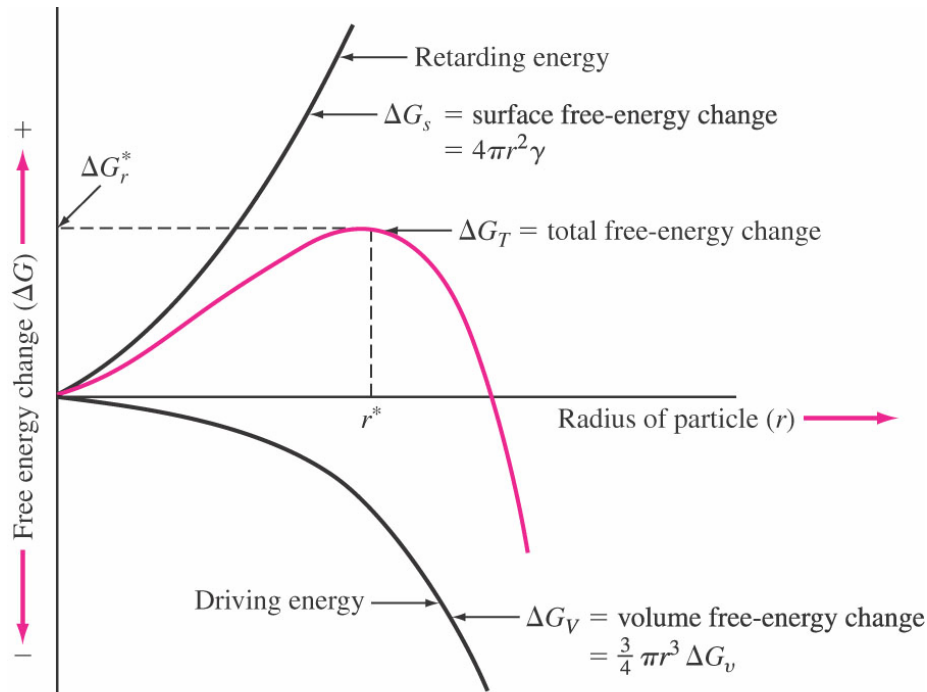


Fig. 3. Gráfico de las contribuciones de volumen y superficie a la energía libre de Gibbs de un núcleo cristalino formado mediante nucleación homogénea.

La contribución de volumen (ΔG_v) tiende a formar el núcleo (“*driving energy*”), mientras que la contribución de superficie (ΔG_s) tiende a destruirlo (“*retarding energy*”). La curva resultante o función ΔG_r , en rojo, muestra el cambio total en la energía libre de Gibbs, y presenta un máximo que ocurre en el llamado “radio

crítico” o r^* . Este máximo en energía se denomina energía libre de Gibbs del *cluster* crítico (ΔG^*). Las expresiones para r^* y ΔG^* pueden obtenerse obteniendo el máximo:

$$(\partial \Delta G_r / \partial r) = 0$$

$$r^* = -2\sigma V_c / \Delta G_{c-m}$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16}{3}\right) \pi \sigma^3 (V_c / \Delta G_{c-m})^2$$

Otro aspecto importante a considerar se refiere a la tasa (o *rate*, del inglés) de nucleación, es decir, a la producción de núcleos críticos. En estado estacionario, la tasa de nucleación corresponde a la tasa en la cual los núcleos críticos se forman, y la expresión se obtiene de la teoría de estados de transición:

$$I = \frac{dN^*}{dt} = \frac{n^*}{i^*} v N_1 \left(\frac{\Delta G^*}{3\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E + N_a \Delta G^*}{RT} \right)$$

Donde I es la tasa de nucleación por unidad de volumen ($\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$), E es la energía de activación, ΔG^* libre de Gibbs para formar *clusters* críticos (que depende de la energía de interfase σ), R es la constante de los gases ideales, n es la frecuencia fundamental ($=k_B T/h$), N_1 es el número de moléculas por unidad de volumen, i^* es el número de moléculas en el *cluster* crítico, y n^* es el número de moléculas cercanas al *cluster* crítico. N_a es el número de Avogadro, k_B es la constante Boltzmann, y T es la temperatura. La importancia de esta ecuación, para efectos del curso, es ilustrar la forma de la curva que representa la tasa de nucleación de *clusters* en función de la temperatura:

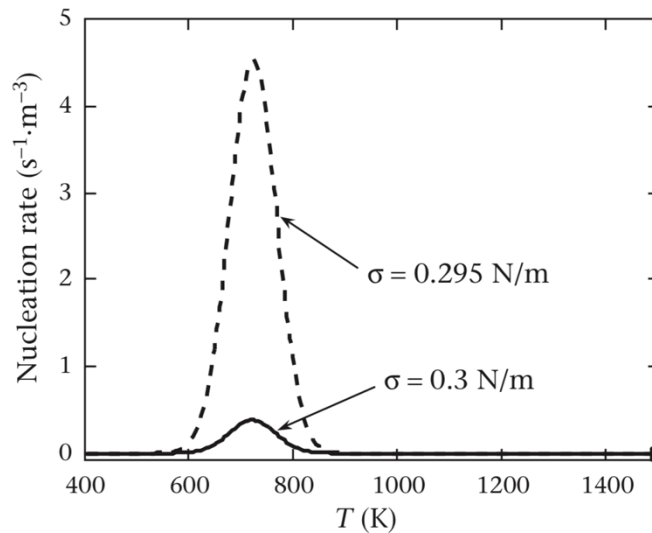


Fig. 4. Gráfico de tasa de nucleación vs. descenso de temperatura. Tomado de Zhang (texto guía).

Del gráfico anterior se desprende que, ante un proceso de sobreenfriamiento (o ΔT) la tasa de nucleación es una gaussiana, que pueden ser estrechas como en la figura o más anchas e incluso asimétricas (ver Fig. 10): la tasa aumenta exponencialmente para llegar a un máximo y luego decaer también exponencialmente. Si la energía interfacial disminuye (σ en Fig. 4), la tasa de nucleación se eleva significativamente. Estos aspectos cobran especial relevancia al explicar las texturas de rocas ígneas (grano grueso vs. grano fino), donde la cantidad de cristales en la muestra representa la tasa de nucleación (muchos vs. pocos), mientras que el tamaño de los cristales representa la tasa de crecimiento de éstos (grandes vs. pequeños).

3.2 Nucleación Heterogénea

A diferencia del caso más simple de nucleación (homogénea), el proceso de nucleación heterogénea involucra una superficie pre-existente sobre la cual el núcleo o semilla se forma. En la figura se muestra la diferencia entre los dos tipos:

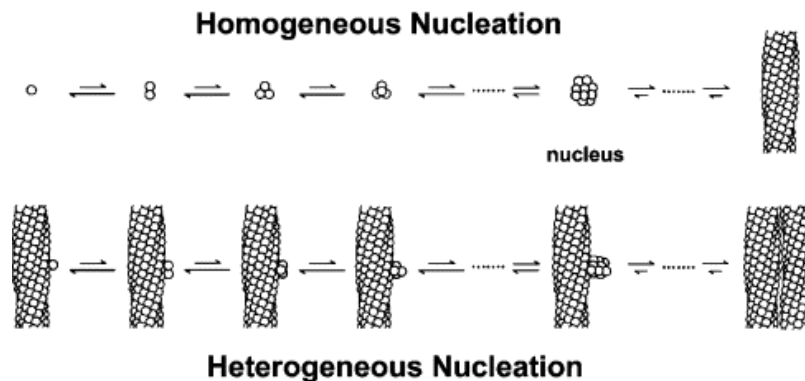


Fig. 5. Nucleación homogénea vs. heterogénea. En la segunda, existe una superficie que facilita la nucleación.

La nucleación heterogénea representa el caso más común, donde los cristales (o burbujas) suelen crecer sobre superficies pre-existentes, que pueden ser minerales (u otras burbujas). Las ecuaciones que gobiernan este proceso son similares al caso homogéneo, pero introducen más términos relacionados con una mayor cantidad de interfaces involucradas:

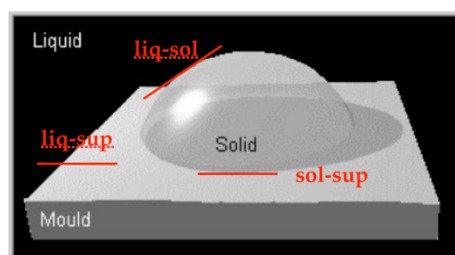


Fig. 6. Creación y destrucción de interfases por efecto de nucleación heterogénea de un sólido, desde un líquido, sobre una superficie o sustrato re-existente (mould). Se crean dos interfases: liq-sol y sol-sup, y se destruye liq-sup.

Se crean dos interfases (liq-sol y sol-sup) y se destruye una (liq-sup). Se tiene entonces que la energía libre de Gibbs de nucleación es:

$$\Delta G_r = V\Delta G_V + A\Delta G_S = V\Delta G_V + A_{s-l}\gamma_{s-l} + A_{s-sup}\gamma_{s-sup} - A_{l-sup}\gamma_{l-sup}$$

Las ecuaciones del radio crítico y el delta G crítico para el proceso de nucleación heterogénea son las siguientes (recordar que g y s son lo mismo):

$$r_{het}^* = \frac{-2\gamma_{s-l}}{\Delta G_V} = \frac{-2\gamma_{s-l}}{\left(\frac{\Delta G_{C-M}}{V_C}\right)} = r_{hom}^*$$

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\gamma_{s-l}^3}{3\Delta G_V^2} S(\theta) = \frac{16\pi\gamma_{s-l}^3}{3\Delta G_V^2} S(\theta) = \frac{16\pi\gamma_{s-l}^3}{3\left(\frac{\Delta G_{C-M}}{V_C}\right)^2} S(\theta) \neq \Delta G_{hom}^*$$

Donde

$$S(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$$

La curva de ΔG vs. r sigue siendo similar a la del proceso de nucleación homogénea, con un máximo en el radio crítico (r^*), pero el valor del ΔG^* variará en función del llamado “*wetting angle*” o ángulo de contacto θ entre el sólido (o burbuja) nucleada y la superficie:

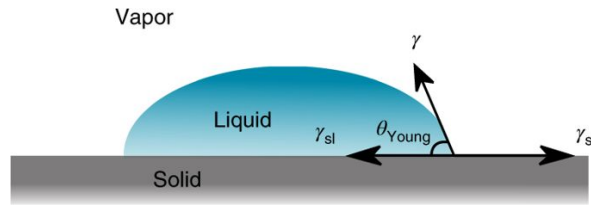


Fig. 7. Ángulo de contacto entre la fase nucleada y la superficie de nucleación. Nótese que el núcleo puede ser una gota de líquido (como en la figura), un sólido, una gota de fundido o una burbuja de gas, formado desde un medio líquido, gaseoso o fundido. Tomado de Huhtamaki et al. (2018) Nature Protocols 13, 1521-1538.

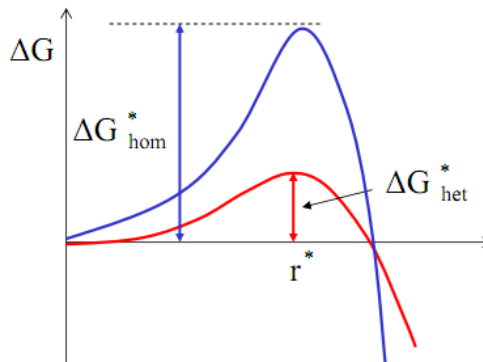


Fig. 8. Curva de ΔG vs. r para la nucleación homogénea y heterogénea. En el caso heterogéneo, para un mismo r^* la ΔG^* del núcleo es menor. Esto se debe al efecto catalítico que ejerce la superficie.

El resultado anterior es relevante, ya que demuestra que la nucleación de cristales en medios geológicos (desde una solución o un magma) es más eficiente energéticamente cuando existen superficies o minerales pre-existentes. La disminución en el ΔG^* en el caso heterogéneo corresponde a un efecto de “catalizador” que ejerce la superficie, es decir, facilita la progresión de la reacción sin participar directamente (o estequiométricamente) en ella. El factor que influye en el valor del ΔG^* heterogéneo es el factor geométrico asociado al ángulo de contacto, $S(\theta)$.

(4) Tasas de Nucleación y Crecimiento

Las tasas de nucleación y crecimiento cristalino condicionarán el tamaño del grano mineral de una roca, condicionando su textura. En términos generales, el proceso de nucleación y crecimiento progresa en el tiempo de la siguiente forma:

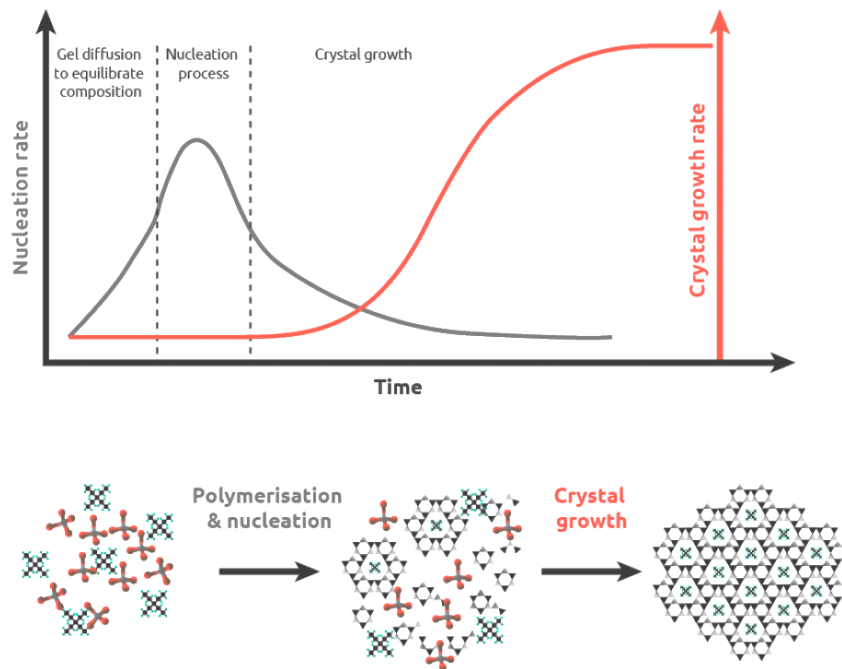


Fig. 9. En función del tiempo, el proceso de nucleación y crecimiento cristalino se caracteriza primero por un régimen de nucleación, seguido de un régimen de crecimiento. Tomado de Crystallization Process. syrris.com.

La interacción o *feedback* entre ambas tasas depende de muchos factores, pero principalmente de la tasa de enfriamiento del sistema (dT/dt). En el diagrama de la página siguiente se muestran las tasas de nucleación y crecimiento en función de la tasa de enfriamiento para un magma, expresada por un ΔT o sobreenfriamiento respecto de la T de liquidus. El diagrama permite explicar, por ejemplo, la diferencia textural existente entre las rocas ígneas intrusivas o efusivas.

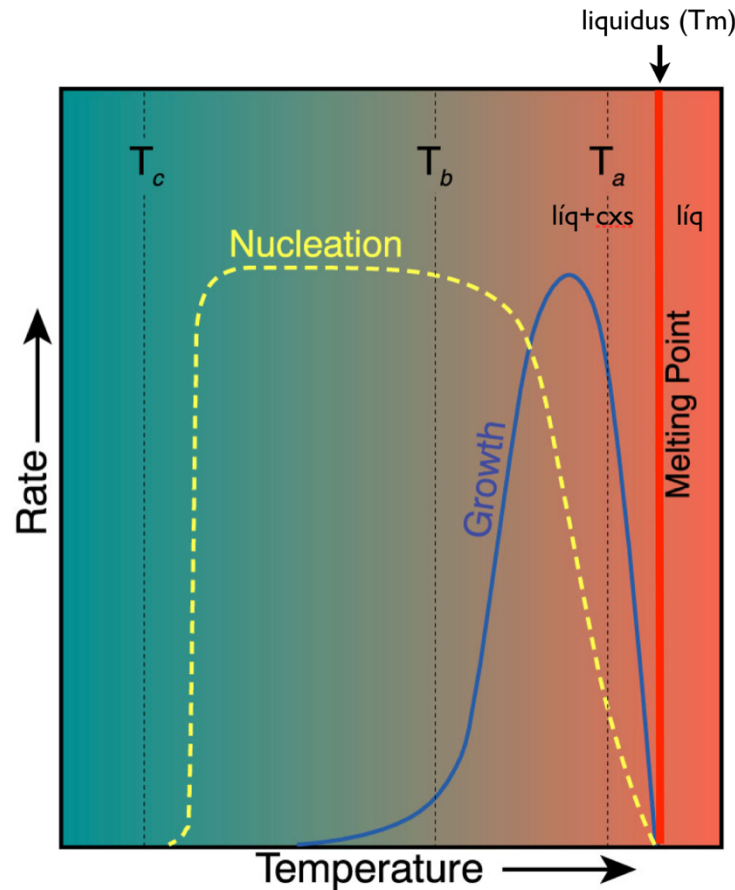


Fig. 10. Diagrama de tasa de nucleación (amarillo) y tasa de crecimiento (azul) en función de la temperatura.

Caso 1: enfriamiento lento de un magma, lo que requiere un sobreenfriamiento (ΔT) bajo en relación al punto de fusión o *liquidus*. En esta situación (T_a), la tasa de nucleación (gaussiana amarilla) es menor a la tasa de crecimiento (gaussiana azul), lo que se traduce en pocos cristales, pero que crecen a un mayor tamaño. Al enfriar completamente, la textura de la roca resultante es fanerítica o de grano grueso, típica de una roca plutónica o intrusiva (ejemplo: granito).

Caso 2: enfriamiento rápido de un magma, lo que requiere un sobreenfriamiento (ΔT) alto en relación al punto de fusión o *liquidus*. En este caso (T_b), la tasa de nucleación es mayor a la tasa de crecimiento, lo que se traduce en muchos cristales que crecen poco. Al enfriar completamente, la textura de la roca resultante es afanítica o de grano fino, típica de una roca volcánica o extrusiva (ejemplo: andesita).

Caso 3: enfriamiento violento (muy rápido) de un magma, a un sobreenfriamiento máximo (T_c). En este caso, los núcleos o embriones cristalinos no tienen tiempo de prosperar (no se intersecta la curva de nucleación), por lo que el resultado final es un material amorfo o vidrio (ejemplo: vidrio volcánico u obsidiana).