

Recibido: 08.04.2019 | Aceptado: 23.06.2019

Palabras clave: Fuera de equilibrio, gel, termodinámica y vidrio.

Vidrios, geles y otros materiales desequilibrados

PEDRO EZEQUIEL RAMÍREZ GONZÁLEZ

pramirez@ifisica.uaslp.mx

INSTITUTO DE FÍSICA, UASLP

En nuestra vida diaria estamos rodeados de una gran diversidad de materiales como: plástico, vidrio, metal, entre otros. El jabón con el que nos bañamos, la ropa que usamos hasta el alimento que desayunamos se encuentra en algún estado de agregación de la materia. Todos estos estados son objeto de estudio de una rama de la ciencia conocida como termodinámica.

¿Qué es la termodinámica?

Nuestro primer acercamiento a la termodinámica es en la educación básica, donde se nos enseña que existen tres estados de agregación (o de la materia): sólido, líquido y gaseoso. También aprendemos que al cambiar algunos parámetros (por ejemplo, la temperatura) es posible lograr que un material pase de un estado a otro. La mayoría de nosotros hemos visto cómo el agua (en estado líquido) se transforma en un sólido (hielo) al bajar la temperatura por debajo de los 0 °C, y si lo calentamos por encima de cierta temperatura, se transformará en gas.

Una de las aspiraciones centrales de la termodinámica es determinar las condiciones de presión, temperatura o densidad que permiten a cierto material mantenerse en un estado de agregación particular. De las cuatro leyes fundamentales de la termodinámica, la segunda es por mucho la más importante. Ésta establece que los estados de agregación que se encuentran en la naturaleza deben corresponder a aquellos que maximizan una función llamada entropía. Dichos estados que satisfacen la segunda ley de la termodinámica, es decir, que maximizan la entropía, se conocen como estados de equilibrio. En conclusión, lo que la termodinámica predice es que la materia “encuentra” el estado de agregación que corresponde a su estado de equilibrio termodinámico.

A pesar de que nuestras nociones básicas sobre los estados de la materia están respaldadas por la termo-

dinámica, una rama de la ciencia bien consolidada y sustentada por una infinidad de evidencia experimental, la realidad es que aún se nos escapan algunos detalles importantes.

Como se mencionó anteriormente, la termodinámica establece que la materia debe encontrarse siempre en equilibrio termodinámico, una característica fundamental es que son estacionarios, es decir, sus propiedades físicas no cambian con el tiempo. Sin embargo, la mayoría hemos observado que algunos materiales se deterioran al pasar el tiempo, conocido como envejecimiento físico, o simplemente envejecimiento, lo cual implica que es imposible considerar a dichos materiales como estados de equilibrio termodinámico. De hecho, a estos estados de agregación se les conoce como de no-equilibrio o fuera de equilibrio.

Probablemente, estimado lector, en este momento estará pensando que la mayoría de los materiales con los que interactúa cotidianamente, envejecen, es decir, están fuera de equilibrio, lo sea que gran parte de nuestra vida se da en condiciones que transgreden la segunda ley de la termodinámica! El problema se agrava si nos damos cuenta de que la termodinámica, con sus cuatro leyes, sólo es capaz de determinar el estado de equilibrio, es decir, no tenemos herramientas científicas para entender los estados fuera de equilibrio y, por si fuera poco, los materiales sólidos en equilibrio son cristales (donde los átomos o moléculas están ordenados de manera regular), mientras que la mayor parte de los

sólidos que encontramos en la naturaleza son amorfos (sin ordenamiento regular) y, por tanto, son estados fuera de equilibrio.

Ahora que he explicado que la termodinámica está incompleta, permítame anunciarle que no todo está perdido, pues el presente artículo tiene el propósito de explicar la importancia de estudiar los materiales fuera de equilibrio y cómo su entendimiento representa una de las fronteras más importantes de la ciencia moderna, al finalizar se describirán brevemente los esfuerzos realizados por investigadores de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) en esta línea de investigación.

Dos clases de estados fuera de equilibrio

Como ya dijimos, la termodinámica no posee las herramientas para describir los estados fuera de equilibrio. Sin embargo, es la naturaleza del científico no conformarse con la ignorancia; más bien, su misión en la vida es empujar las fronteras del conocimiento hacia territorios no explorados.

Existen, fundamentalmente, dos maneras de acceder a estados fuera de equilibrio: la primera es por medio de un flujo constante de energía o materia y la segunda mediante una condición de arresto dinámico (que describiremos más adelante).

Aquellos sistemas termodinámicos en donde existe entrada y salida de materia o energía se conocen como sistemas abiertos, y en ellos existen fuentes de calor o de materia que



La termodinámica busca determinar la presión, temperatura o densidad que permite a un material mantenerse en cierto estado



constantemente interactúan con el material. Un ejemplo sencillo es el proceso de ebullición del agua en una estufa: en este caso, el agua es el material al que mantenemos en un estado fuera de equilibrio y el fuego de la estufa es la fuente de calor (energía) que lo mantiene así. Durante el proceso, el agua cambia constantemente, transformándose del estado líquido al gaseoso, usando la energía proporcionada por la flama para pasar de un estado de equilibrio a otro.

A pesar de que este tipo de procesos son bastante complicados, pueden describirse mediante la suposición de equilibrio local, que consiste en determinar si la velocidad a la que se inyecta energía al sistema es demasiado lenta comparada con los procesos de relajación inherentes al material. Esto implica que lo observado como evolución del sistema es sólo una secuencia de estados de equilibrio, que están bien caracterizados por la termodinámica y sólo se entiende que el sistema está ajustándose para alcanzar el estado final del proceso. En el caso de la ebullición, puede demostrarse que durante el proceso la fase líquida y la gaseosa están en equilibrio aunque presenten diferentes densidades.

De las consideraciones anteriores, podríamos decir que no hay necesidad de preocuparnos más por el asunto y que con la termodinámica tal como está, y la suposición de equilibrio local, debería ser suficiente. Sin embargo, dicha suposición implica que el tiempo de relajación al equilibrio es corto, comparado con el tiempo requerido para



observar los cambios, ¿pero qué pasa si este tiempo es mucho más largo que el de observación? Se estaría viendo el proceso mismo de equilibración y el sistema no podría ser descrito como una secuencia de estados de equilibrio.

De hecho, si la perturbación (por ejemplo, un enfriamiento del sistema) es demasiado rápida, podría forzarse al sistema a quedar atrapado en una condición que no corresponde al estado de equilibrio. A este tipo de estados se les conoce como de arresto dinámico, o simplemente arrestados. Uno podría creer que esto es imposible, pues la naturaleza debe cumplir con la ley, la segunda ley de la termodinámica ¿recuerda? Lamentablemente para nuestra frágil mente, existe evidencia de que en ocasiones esto sucede. Para colmo de males, es bastante común, y para muestra basta un botón.

Pensemos en el siguiente experimento: tome un poco de azúcar refinada —adquirida en forma de sólido cristalino—, viértala en un recipiente y ca-

liéntela hasta que se transforme en un líquido (obtendrá un fluido altamente viscoso parecido a la miel), finalmente corte la fuente de calor y deje que el fluido se enfríe, ¿qué estado se obtiene? A reserva de que se realice el experimento, debo decirle que es un sólido; sin embargo, no obtenemos el sólido cristalino con el que iniciamos, sino uno de consistencia diferente: caramelo, con propiedades mecánicas diferentes a las del cristal de azúcar, de hecho puede considerarse un vidrio hecho de azúcar.

Este sencillo experimento demuestra que para algunos materiales de uso común es posible, incluso sencillo, quedar atrapados en estados que no corresponden a su estado de equilibrio. A este tipo de materiales se les conoce como líquidos formadores de vidrios, y existen innumerables ejemplos. Así como los vidrios, los geles y otros sólidos amorfos son considerados materiales fuera de equilibrio, debido a que se forman en circunstancias similares. Nuevamente quedamos

expuestos ante la incompetencia de la termodinámica de predecir la existencia de este tipo de estados.

Estados fuera de equilibrio en sus manos

Como se mencionó anteriormente, existen muchos ejemplos de sólidos amorfos que pueden considerarse como estados fuera de equilibrio. La investigación sobre este tipo de materiales es una de las más activas de la ciencia contemporánea. La gran cantidad de estudios que se realizan en este campo cubre un espectro muy amplio de disciplinas y aplicaciones. Encontramos vidrios en todas partes, tanto en materiales de uso común como en procesos increíbles de adaptación de algunos microorganismos como el tardígrado.

Dada la diversidad de materiales vítreos, puede considerarse que —sin importar el líquido precursor— prácticamente todos los vidrios se forman en condiciones similares. A este conjunto de observaciones generales se le co-



noce como fenomenología de la transición vítrea, pero este artículo no tiene la intención revisar de manera exhaustiva todas las observaciones de carácter fundamental relacionadas con éstas, por lo que me limitaré a describir los aspectos fundamentales que los investigadores tratan de entender sobre el tema.

La primera característica importante es que los vidrios son materiales amorfos, es decir, no cuentan con un ordenamiento a nivel molecular en contraste con el estado cristalino. Puede decirse que el vidrio parece un líquido a nivel microscópico, pero es un sólido a nivel macroscópico; dicha amorficidad lo dota de propiedades físicas muy diferentes a las del cristal. Entender las razones físicas de porqué la estructura molecular no se ordena para formar el cristal, es el objetivo de muchos investigadores.

Otra observación importante es que las propiedades finales del vidrio dependen del protocolo de preparación. Esto quiere decir que si, por ejemplo, un vidrio es producido bajo diferentes velocidades de enfriamiento, enton-

ces los materiales resultantes tienen propiedades ligeramente diferentes. Encontrar criterios fundamentales que permitan predecir y controlar las propiedades físicas de sólidos amorfos es de gran interés científico e industrial.

La última y más importante es que los vidrios envejecen conforme pasa el tiempo su respuesta ante perturbaciones térmicas o mecánicas es diferente. Por ejemplo, un vidrio muy viejo como un ámbar de 20 millones de años tiene una respuesta muy distinta a uno recientemente formado. Al ser capaces de entender el proceso de envejecimiento, se estará muy cerca de desarrollar una termodinámica para sistemas fuera de equilibrio.

El papel de la UASLP

El problema de entender la transición vítrea, y en general de los materiales fuera de equilibrio, es una de las fronteras de la ciencia que tendría un impacto profundo en un amplio espectro de la ciencia y la ingeniería. Por esta razón, existen muchos grupos en el mundo que realizan investigación en dicho campo.



**PEDRO EZEQUIEL
RAMÍREZ
GONZÁLEZ**

Es doctor en materiales por el Instituto de Física de la UASLP, de donde es profesor investigador y actualmente trabaja en el proyecto "Termodinámica fuera de equilibrio".



En el Instituto de Física de la UASLP, un pequeño grupo de físicos teóricos, liderados por el profesor Magdaleno Medina Noyola y el académico cátedra del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt), Pedro Ezequiel Ramírez González, desarrollan una serie de herramientas teóricas y conceptuales que representan el germen de una termodinámica que incluya a los materiales fuera de equilibrio.

Las herramientas teóricas mencionadas son conocidas en el gremio científico como teoría autoconsistente de la ecuación generalizada de Langevin para sistemas fuera de equilibrio (NE-SCGLE, por sus siglas en inglés), capaz de describir de manera muy adecuada la formación de un vidrio a partir del enfriamiento del líquido precursor del mismo. Hasta el momento, la teoría NE-SCGLE ha sido aplicada con mucho éxito para entender vidrios formados por dispersiones coloidales, vidrios metálicos y geles físicos.

Dada la importancia del tema, y con el fin de catapultar el liderazgo en la investigación en vidrios y materiales fuera de equilibrio, la UASLP y el Conacyt han invertido en la creación del Laboratorio Nacional de Ingeniería de la Materia Fuera de Equilibrio (Lanimfe), que articula la investigación teórica con la experimental para impulsar el estudio de materiales fuera de equilibrio, lo que combinado con las capacidades de caracterización de materiales y el desarrollo de software de alto rendimiento, permite transferir el conocimiento generado en herramientas prácticas que beneficien la ingeniería y la ciencia de materiales.

Conclusión

El estudio de la materia fuera de equilibrio es una de las fronteras más fundamentales de la ciencia moderna. Hasta el día de hoy no se cuenta con una extensión de la termodinámica que permita entender dichos sistemas, mucho menos controlar de manera consciente su producción, conservación o almacenamiento.

La intensa investigación sobre el tema realizada en los últimos años, ha derivado en un conjunto de observaciones generales que permiten empezar a entender los procesos de formación de los materiales fuera de equilibrio. Todo esfuerzo teórico y conceptual debería aspirar a predecir al menos dichas observaciones generales.

En la UASLP se trabaja intensamente en la investigación de materiales fuera de equilibrio, con la intención de impactar no sólo el medio académico nacional e internacional, sino para transferir el conocimiento generado al sector productivo y beneficiar a la sociedad en general. **UP**

Referencias bibliográficas:

Debenedetti, P. G. y Stillinger, F. H. (2001). Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410, p. 259.

Zhao, J., Simon, S. L. y G. B. McKenna (2013). Using 20-million-year-old amber to test the super-arrhenius behaviour of glass-forming systems. *Nature Communications*, 4, p.1783.

Angell, C. A. (2000). Ten questions on glassformers and a real space 'excitations' model with some answers on fragility and phase transitions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12, p. 6463.

Mendoza-Méndez, P., Lázaro-Lázaro, E., Sánchez-Díaz, L. E., Ramírez-González, P. E., Pérez-Angel, G. y Medina-Noyola, M. (2017). Crossover from equilibration to aging: Nonequilibrium theory versus simulations. *Physical Review*, E 96, pp. 022608-1-022608-10.