

CINÉTICA QUÍMICA

Consideremos un sistema químico de composición dada, a una cierta presión y temperatura. Este sistema evolucionará hacia su condición de equilibrio químico (si es que ya no lo está) ya sea espontáneamente o bien bajo la acción de campos (de esfuerzo, magnéticos, térmicos, etc.) La expresión que vimos para la energía libre de Gibbs corresponde a evolución espontánea; es fácil agregar términos adicionales a dicha expresión sencilla para considerar distintos campos. Un sistema químico evoluciona hacia el equilibrio minimizando su energía libre de Gibbs. Así, el criterio de equilibrio químico se puede expresar sobre la base de la minimización del valor de G del sistema. Los mínimos de esta función, para un sistema de composición, temperatura y presión dados, corresponde a los mínimos de esa función. El mínimo absoluto es el equilibrio estable; los otros mínimos corresponden a equilibrio metaestable.

Supongamos que un sistema, a composición presión y temperatura dada, está en una situación de equilibrio metaestable. Tal sistema debería evolucionar hacia el equilibrio estable, pero no siempre lo logra o lo hace rápido. **Así, ahora nos referimos al tema de la velocidad para evolucionar al equilibrio; a esto se le llama cinética.** Nótese que la minimización de la función G , relacionada con el criterio de equilibrio, no dice nada de la velocidad o del tiempo.

Obsérvese que, para que un sistema material evolucione, los átomos deben moverse, ya sea por un reacomodo local o cambiando de lugar en el cristal. La movilidad de los átomos, más allá de un reacomodo local, se llama difusión atómica. Para que en un sólido haya difusión atómica, la temperatura debe ser suficientemente elevada.

El apunte que sigue, provenientes del texto de W. Smith, se refiere al tema de cinética química en un sólido, donde la difusión atómica depende de las vacancias. Este mecanismo de difusión por vacancias es importante en el caso de cristales densos que corresponden a elementos puros o a soluciones sólidas de sustitución. Algo diferente es la situación en el caso de soluciones sólidas intersticiales.

Muchos de los procesos involucrados en la producción y utilización de los materiales de ingeniería están relacionados con la velocidad a la cual los átomos se mueven en el estado sólido. En muchos de estos procesos ocurren reacciones en estado sólido que implican reordenaciones espontáneas de átomos a nuevas y más estables disposiciones atómicas. Para que estas reacciones acontezcan desde el estado inicial no reaccionado hasta el estado ya reaccionado, los átomos reaccionantes tienen que tener suficiente energía para superar la correspondiente barrera de energía de activación. La energía adicional requerida por encima de la energía media de los átomos se llama *energía de activación* ΔE^* , dada normalmente en julios/mol o calorías/mol. La

Figura 4.33 muestra la energía de activación para una reacción en estado sólido activada térmicamente. Los átomos que posean un nivel de energía E_r (energía de los reaccionantes) + ΔE^* (energía de activación) tendrán suficiente energía para reaccionar espontáneamente y alcanzar el estado de reacción E_p (energía de los productos). La reacción mostrada en la Figura 4.33 es exotérmica, lo que significa que se desprende energía en la reacción.

A determinada temperatura sólo una fracción de moléculas o átomos tendrán la energía suficiente para alcanzar el nivel de energía de activación E^* . A medida que aumenta la temperatura del sistema, más y más moléculas o átomos alcanzarán el nivel de energía de activación. Boltzmann estudió el efecto de la temperatura en el incremento de energía de las moléculas gaseosas. Basándose en análisis estadístico, los resultados de Boltzmann mostraron que la probabilidad de encontrar una molécula o átomo en un nivel energético E^* , mayor que la energía media E de todas las moléculas o átomos en un sistema, a una determinada temperatura T en grados Kelvin era

$$\text{Probabilidad} \propto e^{-(E^* - E)/kT} \quad (4.8)$$

donde k = constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ J/(átomo · K).

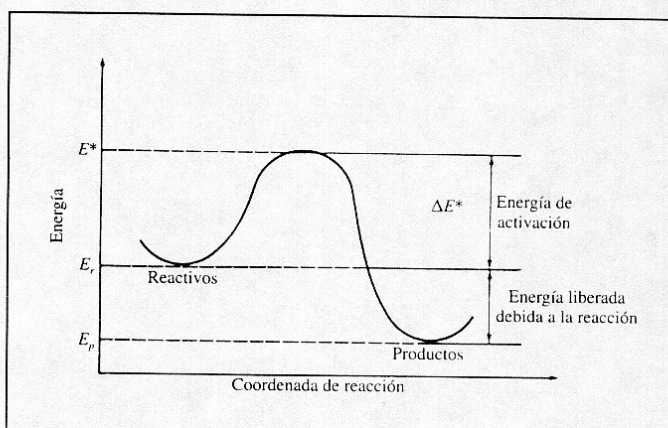


Figura 4.33. Cambios de energía durante el curso de una reacción.

La fracción de átomos o moléculas en un sistema con energías mayores que E^* , donde E^* es mucho mayor que la media de cualquier átomo o molécula, puede escribirse como

$$\frac{n}{N_{\text{total}}} = Ce^{-E^*/kT} \quad (4.9)$$

donde n = número de átomos o moléculas con una energía mayor que E^*

N_{total} = número total de átomos o moléculas presentes en el sistema

k = constante de Boltzmann

T = temperatura en K

C = constante

El número de vacantes en equilibrio a una temperatura dada en una red cristalina metálica se puede expresar por la siguiente relación, que es similar a la Ecuación 4.9:

$$\frac{n_v}{N} = Ce^{-E_v/kT} \quad (4.10)$$

donde n_v = número de vacantes por metro cúbico de metal

N = número total de posiciones atómicas por metro cúbico de metal

E_v = energía de activación para formar una vacante, eV

T = temperatura absoluta, K

k = constante de Boltzmann = $8,62 \times 10^{-5}$ eV/k

C = constante

En el Problema Ejemplo 4.6 la concentración de equilibrio de vacantes presentes en cobre puro a 500 °C se calcula utilizando la Ecuación 4.10 y tomando como $C = 1$. De acuerdo con este cálculo, hay sólo alrededor de una vacante por cada un millón de átomos.

Problema Ejemplo 4.6

Calcular (a) el número de vacantes en equilibrio por metro cúbico en cobre puro a 500 °C y (b) la fracción de vacantes a 500 °C en cobre puro. Considere que la energía de formación de una vacante en cobre puro es de 0,90 eV. Utilice la Ecuación 4.10 con $C = 1$ (constante de Boltzmann, $k = 8,62 \times 10^{-5}$ eV/k).

Solución:

(a) El número de vacantes en equilibrio en cobre puro a 500 °C es

$$n_v = Ne^{-E_v/kT} \quad (\text{siendo } C = 1) \quad (4.10a)$$

donde n_v = número de vacantes por metro cúbico de metal

N = número total de posiciones atómicas por metro cúbico de metal

E_v = energía de activación para formar una vacante, eV

T = temperatura absoluta, K

k = constante de Boltzmann = $8,62 \times 10^{-5}$ eV/k

Primero, para determinar el valor de N utilizamos la ecuación

$$N = \frac{N_0 \rho_{\text{Cu}}}{\text{Masa atómica Cu}} \quad (4.11)$$

donde N_0 = es el número de Avogadro, ρ_{Cu} = densidad del cobre = 8,96 Mg/m³. Por tanto.

$$N = \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}}{\text{Masa atómica}} \times \frac{1}{63,54 \text{ g/masa atómica}} \times \frac{8,96 \times 10^6 \text{ g}}{\text{m}^3} = 8,49 \times 10^{28} \text{ átomos m}^{-3}$$

Sustituyendo los valores de N , E_v , k y T en la Ecuación 4.10a nos da

$$\begin{aligned} n_v &= Ne^{-E_v/kT} \\ &= (8,49 \times 10^{28}) \left\{ \exp \left(-\frac{0,90 \text{ eV}}{(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(773 \text{ K})} \right) \right\} \\ &= (8,49 \times 10^{28})(e^{-13,5}) = (8,49 \times 10^{28})(1,37 \times 10^{-6}) \\ &= 1,2 \times 10^{23} \text{ vacantes/m}^3 \quad \blacktriangleleft \end{aligned}$$

(b) La fracción de vacantes en el cobre puro a 500 °C se calcula a partir de la relación n_v/N en la Ecuación 4.10a:

$$\frac{n_v}{N} = \exp \left(-\frac{0,90 \text{ eV}}{(8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(773 \text{ K})} \right) = e^{-13,5} = 1,4 \times 10^{-6} \quad \blacktriangleleft$$

De forma que hay sólo una vacante por cada un millón de posiciones atómicas.

Una expresión similar a la relación de Boltzmann para las energías de moléculas en un gas fue hallada experimentalmente por Arrhenius⁹ para el efecto de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones químicas. Arrhenius encontró que la velocidad de muchas reacciones químicas se podía expresar en función de la temperatura mediante la siguiente relación:

Ecuación de velocidad de Arrhenius:

$$\text{Velocidad de reacción} = Ce^{-Q/RT} \quad (4.12)$$

donde Q = energía de activación, J/mol o cal/mol

R = constante molar de los gases

$= 8,314 \text{ J/(mol} \times \text{K)}$ o $1,987 \text{ cal/(mol} \times \text{K)}$

T = temperatura, K

C = constante de velocidad, independiente de la temperatura

Trabajando con líquidos y sólidos la energía de activación se expresa habitualmente en términos de un mol, o $6,02 \times 10^{23}$ átomos o moléculas. La energía de activación se puede representar por el símbolo Q y se expresa en J/mol o cal/mol.

La Ecuación de Boltzmann 4.9 y la Ecuación de Arrhenius 4.12 expresan ambas que la velocidad de reacción entre átomos o moléculas en muchos casos depende del número de átomos o moléculas reaccionantes que tengan energías del valor de la energía de activación E^* o superiores. Las velocidades de muchas reacciones en estado sólido, de particular interés para científicos e ingenieros de materiales, obedecen a la ley de velocidad de Arrhenius, que se utiliza, incluso, para analizar experimentalmente datos de velocidad en estado sólido.

La Ecuación de Arrhenius 4.12 se escribe habitualmente en forma de logaritmos neperianos como

$$\ln \text{ velocidad} = \ln \text{ constante} - \frac{Q}{RT} \quad (4.13)$$

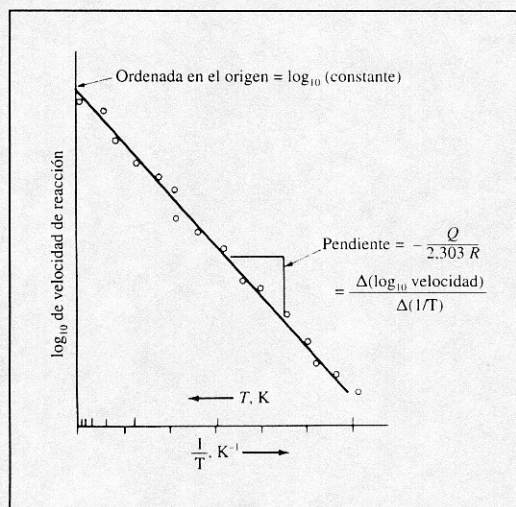
Esta ecuación es la de una línea recta del tipo

$$y = b + mx \quad (4.14)$$

donde b es la ordenada en el origen y m es la pendiente de la recta. El \ln del término velocidad de la Ecuación 4.13 es equivalente al término y en la Ecuación 4.14, y el \ln del término constante de la Ecuación 4.13 es equivalente al término b de la Ecuación 4.14. La cantidad $-Q/R$ es equivalente a la pendiente m de la Ecuación 4.14. Así pues, una representación del \ln de la velocidad frente a $1/T$ K es una línea recta de pendiente $-Q/R$.

⁹ Svante August Arrhenius (1859-1927). Físico-químico sueco, fue uno de los fundadores de la química moderna y estudió experimentalmente la velocidad de las reacciones.

Figura 4.34.
Representación típica
de Arrhenius de datos
experimentales de
velocidad. (Según J.
Wulff et al., «Structure
and Properties of
Materials», vol. II:
«Thermodynamics of
Structure», Wiley,
1966, pág. 64.)



La Ecuación de Arrhenius 4.12 también se puede escribir en forma de logaritmos decimales como

$$\log_{10} \text{ velocidad} = \log_{10} \text{ constante} - \frac{Q}{2.303 RT} \quad (4.15)$$

siendo 2,303 el factor de conversión de logaritmos neperianos a decimales. Esta ecuación es también la ecuación de una línea recta. Una representación del \log_{10} de la velocidad en función $1/T$ K se da en la Figura 4.34.

De este modo, si la representación del \log_{10} de la velocidad de una reacción en función de $1/T$ K es una línea recta, la energía de activación del proceso se puede calcular a partir de la pendiente de la recta. Podremos utilizar la ecuación de Arrhenius para explorar los efectos de la temperatura sobre la difusión de los átomos y la conductividad eléctrica de semiconductores elementales puros.

4.6. DIFUSIÓN ATÓMICA EN SÓLIDOS

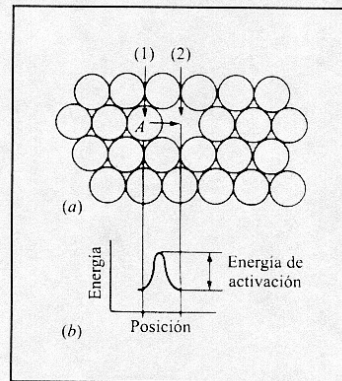
Difusión en sólidos en general

La difusión se puede definir como el mecanismo por el cual la materia es transportada a través de la materia. Los átomos en gases, líquidos y sólidos están en constante movimiento y se desplazan tras un período de tiempo. En los gases, el movimiento de los átomos es relativamente rápido, como podemos apreciar en el rápido avance de los olores desprendidos al cocinar o del humo del tabaco. Los movimientos atómicos en los líquidos son, en general, más lentos que en los gases, como puede observarse al seguir el movimiento de un pigmento en agua líquida. En los sólidos, el movimiento de los átomos está restringido debido a su enlazamiento en posiciones de equilibrio. Sin embargo, en los sólidos tienen lugar vibraciones térmicas que permiten que algunos átomos se muevan. La difusión de los átomos en metales y aleaciones es particularmente importante, ya que la mayor parte de las reacciones en estado sólido involucran movimientos atómicos. Ejemplos de reacciones en estado sólido son la precipitación de una segunda fase a partir de una solución sólida (véase Sección 9.5) y la nucleación y crecimiento de nuevos granos en la recristalización de un metal trabajado en frío (véase Sección 6.9).

Mecanismos de difusión

Hay dos principales mecanismos de difusión de los átomos en una red cristalina: (1) *difusión por vacantes* o *mecanismo sustitucional* y (2) *mecanismo intersticial*.

Figura 4.35. Energía de activación asociada con el movimiento de los átomos en un metal. (a) Difusión de átomos de cobre A de la posición (1) sobre el plano (111) en un cristal de cobre a la posición (2) (vacante). Si hay suficiente energía conforme se indica en (b).



Mecanismo de difusión por vacantes o sustitucional. Los átomos pueden moverse en las redes cristalinas desde unas posiciones atómicas a otras si hay suficiente energía de activación procedente de vibraciones térmicas de los átomos y hay vacantes u otros defectos cristalinos en la red para que los átomos puedan desplazarse a otras posiciones. Las vacantes en los metales y aleaciones son defectos de equilibrio, algunas siempre están presentes posibilitando la difusión sustitucional de los átomos. Según va aumentando la temperatura del metal se producirán más vacantes y habrá más energía térmica disponible, por tanto, el grado de difusión es mayor a temperaturas más altas.

Considérese el ejemplo de difusión por vacantes que se muestra en la Figura 4.35 para un plano (111) de átomos de cobre en una estructura cristalina de cobre. Si un átomo que está próximo a la vacante tiene suficiente energía de activación podrá moverse hacia la posición vacante y así contribuir a la autodifusión de los átomos de cobre en la red. La energía de activación para esta difusión es igual a la suma de la energía de activación para formar una vacante y la energía de activación necesaria para el desplazamiento hacia una posición vacante. La Tabla 4.3 recoge algunas energías de activación para la *autodifusión* en metales puros. Obsérvese que, en general, conforme aumenta el punto de fusión también aumenta la energía de activación. Esta relación se da porque los metales que tienen mayores temperaturas de fusión tienen también mayores energías de enlace entre sus átomos.

La difusión mediante el mecanismo de vacantes puede darse también en soluciones sólidas. Las diferencias en el tamaño de los átomos y las energías de enlace entre ellos son factores que afectan la velocidad de difusión.

Mecanismos de difusión intersticial. La difusión intersticial de los átomos en las redes cristalinas tiene lugar cuando los átomos van desde una posición intersticial a otra vecina desocupada sin desplazar permanentemente a ninguno de los átomos de la red cristalina matriz (Figura 4.36). Para que el mecanismo intersticial sea efectivo, el tamaño de los átomos que se difun-

Tabla 4.3. Energías de activación de autodifusión para algunos metales puros

Metal	Puntos de fusión, °C	Estructura cristalina	Rango de temperatura estudiado, °C	Energía de activación	
				kJ/mol	kcal/mol
Cinc	419	HCP	240-418	91,6	21,9
Aluminio	660	FCC	400-610	165	39,5
Cobre	1.083	FCC	700-990	196	46,9
Níquel	1.452	FCC	900-1.200	293	70,1
Hierro α	1.530	BCC	808-884	240	57,5
Molibdeno	2.600	BCC	2.155-2.540	460	110

de debe ser relativamente pequeño, comparado con el de los átomos de la matriz. Átomos pequeños como el H, O, N y C pueden difundir intersticialmente en algunos cristales metálicos. Por ejemplo, el C puede difundir intersticialmente en el Fe alfa (CC) y en el Fe gamma (CCC). En la difusión intersticial del C en el Fe, los átomos de C deben pasar por entre los átomos de la matriz de Fe.

