

EQUILIBRIO QUÍMICO Y DEFECTOS CRISTALINOS

1. Energía Libre de Gibbs y Criterio de Equilibrio

El Equilibrio Químico, para un sistema que esté a temperatura (T) y presión (p) dadas y con una composición dada, es controlado por el balance entre factores de orden y desorden.

- El factor de orden se asocia al orden que corresponda al tipo de enlace presente. Mientras más satisfechos estén los enlaces, menor va a ser la entalpía H, del sistema. Al haber enlaces insatisfechos, este término H crecerá. En un cristal perfecto, sin defectos cristalinos, H estaría en un mínimo efectivamente. Así, el factor del enlace tiende a minimizar H.

- Los factores de desorden se relacionan con i) el segundo Principio de la Termodinámica, que establece que el desorden medido a través de la entropía, S, debe tender a crecer, y ii) con el valor específico de temperatura considerado, T. Nótese que T es una de las tres variables intensivas que fijamos inicialmente. En términos energéticos, TS debe tender a un máximo; otra forma de decir lo mismo es que $-TS$ debe tender a un mínimo.

El equilibrio entre los factores de orden y desorden se expresa: (H-TS) debe tender a un mínimo. Ahora bien, la expresión H-TS, correspondiente a una energía, se denomina energía libre de Gibbs, en honor al físico norteamericano que desarrolló el concepto.

Así, el Criterio de Equilibrio Químico, para un sistema a T, p y composición dados, corresponde a G mínimo, con $G = H - TS$. Hay que tener presente que la función G de un sistema puede presentar varios mínimos. El mínimo absoluto corresponde a la situación de

equilibrio estable. Los otros mínimos se asocian a situaciones de equilibrio metaestable. Para pasar de un mínimo a otro, hay que superar una barrera de energía, llamada de activación. Tal barrera se supera normalmente aprovechando las vibraciones térmicas de los átomos; el alto de ella es función de la intensidad del enlace presente.

Ha de entenderse que el criterio de equilibrio químico se aplica cuando los enlaces, (esto es, la Química), tienen un rol relevante. También se entiende que hay equilibrio térmico y de presión, y que la composición es homogénea. Además, se asume que ningún tipo de campo (eléctrico, gravitacional, de fuerzas, etc.) tiene un efecto significativo. De haber campos importantes, se debe agregar términos a la expresión de la energía a minimizar, que en este caso era sólo G.

Veamos un ejemplo. Consideremos una caja adiabática separada en dos compartimientos, en uno de los cuales hay He (1 atm, 20°C) y en el otro Ar (1 atm, 20°C). Al retirar la pared que separa a los dos gases: a) ¿qué ocurre?, b) ¿por qué ocurre eso?, y c) ¿qué pasa con G? Respuestas:

a) Los gases se mezclan y la mezcla llena todo el volumen

b) En este caso la entropía S controla al sistema. Al maximizarse la entropía (2° Principio de la Termodinámica) aumenta el desorden, y cada gas llena todo el volumen interior.

c) Este no es un caso de equilibrio químico, porque la Química (los enlaces) no juegan ningún rol relevante; de hecho estos son gases inertes.

Entonces H es una constante. De modo que la evolución del sistema depende sólo de la evolución del segundo sumando en la expresión $G = H - TS$. En este caso, minimizar G, equivale a maximizar S, a T = 20°C, conforme a lo expresado en b).

2. Concentración de defectos cristalinos al equilibrio

La presencia de defectos cristalinos corresponde a una forma de desorden, esto es, a enlaces insatisfechos. Por ello, al aumentar los defectos cristalinos aumenta la entalpía H del sistema. Por cada unidad de defecto cristalino, H aumentará en una cantidad h (o E_v). Para tener, bajo condiciones de equilibrio, una cierta cantidad de defectos cristalinos, es necesario que el término de desorden, $-TS$, compense el aumento de entalpía. En particular, si suponemos que estamos al equilibrio y consideramos una situación a $T = 0$ [K], entonces $G = H$, y minimizar G corresponderá a minimizar H ; un mínimo de H aquí corresponde a un cristal sin defectos. De modo que al equilibrio químico y 0 [K], el sólido al equilibrio corresponderá a un cristal perfecto, con cero defectos. En seguida, al aumentar la temperatura, el término entrópico, $-TS$, que tiende a desordenar, se hace más importante. Entonces, al crecer T , la concentración de defectos al equilibrio también crecerá; mientras mayor sea la temperatura mayor será la concentración de defectos al equilibrio aceptable. En el caso de defectos puntuales, a una temperatura alta del sólido, próxima a la respectiva temperatura de fusión, la concentración de vacancias al equilibrio es del orden de 1 vacancia cada 1.000 átomos. Para otros defectos cristalinos, donde h (E_v) es muy elevado, (caso de las dislocaciones, bordes de grano, etc.), la cantidad de defectos al equilibrio será bajísima, incluso a temperaturas altas. Por ello, tales otros defectos no estarán al equilibrio estable, sino que al equilibrio metaestable.

Otra situación de metaestabilidad es la siguiente. Supongamos que se tiene un

cristal a alta temperatura, donde, después de un tiempo breve se llegará al equilibrio, particularmente de vacancias. Supongamos que ese metal lo enfriamos rápidamente (temple); como resultado de que el sistema no alcanzará a evolucionar en forma suficientemente rápida, a temperatura ambiente quedará una concentración de vacancias retenidas por el enfriamiento rápido; esta concentración retenida será mayor que la concentración que debía haber al equilibrio a temperatura ambiente. Entonces, a temperatura ambiente se tendrá una concentración real de vacancias metaestables, superior al valor correspondiente al equilibrio estable.