

## Criterio de Equilibrio Químico y Cinética Química en Sólidos. Aplicación a la Concentración de Defectos Cristalinos al Equilibrio. (ASO)

### 1. Criterio de Equilibrio Químico.

Consideremos un sólido, de composición dada, que está al equilibrio de temperatura y presión, y donde los campos externos son despreciables. Bajo tales condiciones, el equilibrio químico del sólido dependerá de factores que tienden a desordenar y a ordenar las unidades básicas de la microestructura, los átomos. Así:

- A mayor valor del parámetro **temperatura**,  $T$ , mayor será el nivel de desorden atómico.

La energía térmica favorece el desorden; los átomos de un sólido vibran en torno a sus posiciones de equilibrio. (Supongamos que se está a una temperatura suficientemente alta como para que un aumento de temperatura no afecte la frecuencia de vibración, pero sí aumenta en promedio la amplitud de las vibraciones. Para que se dé lo anterior, para los materiales de enlace fuerte, basta considerar que se está a temperaturas superiores a la ambiente).

- Los **enlaces** tienden a ordenar a los átomos, según el orden correspondiente al pertinente tipo de enlace.

Al estar ordenados los átomos, por la vía de satisfacer al máximo los enlaces, la entalpía  $H$  del sistema tiende a bajar. ( $H$  se puede medir como calor). La entalpía es una energía y una función de estado.

- El **Segundo Principio de la Termodinámica** establece que en un sistema que evoluciona espontáneamente, el desorden tiende a ser máximo.

Esto significa que la entropía  $S$  del sistema tiende a subir; también podemos decir que  $(-S)$  tiende a bajar.

**Los tres anteriores factores deben compatibilizarse para llegar a la situación de equilibrio.**

En Física, para todo sistema existe una función de energía apropiada cuyo mínimo corresponde al equilibrio. Para el caso del equilibrio químico, la energía libre de Gibbs,  $G$ , es la función de estado que engloba todos los compromisos expuestos:

$$G = H - TS$$

Así, el criterio de equilibrio para sistemas químicos a composición, temperatura y presión dadas es  $G$  mínimo.

(Nótese que el análisis anterior NO considera el tiempo).

En la Fig. 1 se ilustran los conceptos de equilibrio estable, metaestable e inestable, que se definen en relación con la función  $G$ .

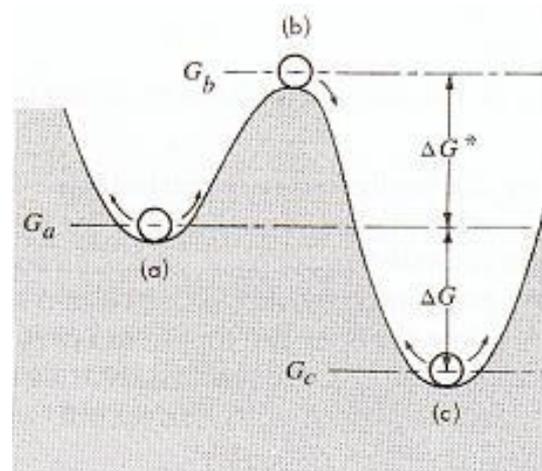


Figura 1. Estados de equilibrio a) metaestable, b) inestable y c) estable, en un gráfico energía libre de Gibbs versus una variable que caracteriza el avance del proceso. Los estados de equilibrio estable y metaestable(s) corresponden a mínimos de la función  $G$ . El estado de equilibrio estable es el mínimo absoluto.

### 2. Cinética Química en Sólidos

Para que un sistema material evolucione, desde un estado estable a uno metaestable, sus átomos deben moverse. Ahora bien, la difusión atómica es un fenómeno térmicamente activado, donde los átomos, mediante sus vibraciones térmicas, deben superar barreras de energía que están relacionadas con la intensidad de los enlaces. Cada vez que el átomo vibra,

intenta superar la barrera; de modo que el número de intentos (exitosos y fallidos) por segundo está dado por la frecuencia de vibración atómica. Aquí aparece el tiempo. La probabilidad  $p$  de superar la barrera está dada por las estadísticas de Boltzmann:  $p = \exp(-\Delta G^*/kT)$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $\Delta G^*$  es el alto de la barrera para un átomo que salta. (Si se considerase un mol de átomos que salta,  $k$  debe ser reemplazado por  $R$ , la constante de los gases).

Mientras más intenso sea el enlace, mayor será la barrera  $\Delta G^*$ . En tanto que mientras mayor sea  $T$ , mayor será la probabilidad de superar esa barrera.

Cabe precisar que para la difusión en sólidos, un átomo no solo debe tener la energía térmica para desplazarse desde un sitio atómico inicial a uno vecino, sino que además tal sitio vecino debe estar disponible. En el caso de un cristal denso, tal sitio vecino debe ser una vacancia (mecanismo de difusión por vacancias). En el caso de cristales menos densos o de solutos intersticiales, el átomo que difunde podría hacerlo por un mecanismo donde pasa a un sitio intersticial (mecanismo de difusión por intersticiales). Además, en ciertos casos, la difusión por intersticiales, también es afectada por las vacancias; en efecto, donde hay una vacancia los intersticiales próximos son mayores, y la difusión por intersticiales puede facilitarse. Más adelante veremos con más detalle el mecanismo de difusión por vacancias.

Si  $T$  fuese suficientemente baja, (a lo cual se asocia una energía cinética  $kT$  también baja, donde  $k$  es la constante de Boltzmann) se podría llegar a no superar nunca la barrera, y el sistema no sería capaz de llegar al equilibrio estable. Por el contrario, a  $T$  suficientemente elevada, el sistema evolucionará muy rápido hacia el pozo correspondiente al equilibrio estable. De esta manera,  $T$  influye sobre la **cinética** (velocidad, tiempo) para alcanzar al equilibrio. Equilibrio y cinética químicos son conceptos distintos, aunque los dos se ven afectados por la temperatura.

### 3. Algunas Precisiones

Al expresar el equilibrio químico consideramos un sistema a presión, temperatura y composición dadas. Nótese que estas tres variables son las variables termodinámicas intensivas; esto es, aquellas que no dependen de la masa del sistema, como sí dependen, por ejemplo, el volumen, el calor, la energía interna, etc.

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, se debe agregar términos a la expresión de la energía a minimizar, que en este caso era sólo  $G$ .

### 4. Ejemplos de Aplicación

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:

- Los gases se mezclan y la mezcla llena todo el volumen
- En este caso, la entropía  $S$  controla el estado final del sistema. Al maximizarse la entropía (2° Principio de la Termodinámica), el desorden deberá aumentar y cada gas llenará todo el volumen interior.
- Este no es un caso de equilibrio químico, porque la Química (los enlaces) no juegan ningún rol relevante; de hecho estos son gases inertes. Aquí  $H$  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  $G$ , corresponde a maximizar el desorden.

## 5. 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 la concentración de defectos cristalinos aumenta la entalpía  $H$  del sistema. Convengamos en que por cada unidad del defecto cristalino de interés,  $H$  aumentará en una cantidad  $h$ .

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,  $H$ . En particular, **si suponemos que estamos al equilibrio** y consideramos una situación a  $T = 0$  [K], entonces  $G = H$ . De esta manera, minimizar  $G$  corresponderá a minimizar  $H$ ; un mínimo de  $H$  aquí corresponde a un cristal sin defectos: al equilibrio químico y  $0$  [K], el sólido corresponderá a un cristal perfecto, con cero defectos. En seguida, al aumentar la temperatura, el término entrópico ( $-TS$ ), que tiende a desordenar, se hará 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 las vacancias (un tipo de defecto puntual, muy relevante para la difusión atómica), 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  $h$  es muy elevado, (caso de autointersticiales, dislocaciones, bordes de grano, etc.), la cantidad de defectos al equilibrio será bajísima, incluso a temperaturas altas. Por ello, de existir tales otros defectos, ellos no estarán al equilibrio estable, sino que al equilibrio metaestable, ver Fig 1.

Veamos otros ejemplos de metaestabilidad. Consideremos un cristal de Cu a alta temperatura (p.e., 800°C); por ende, después de un tiempo breve se llegará al equilibrio, particularmente de concentración de vacancias. Si enfriamos

rápidamente (temple) este cristal, el sistema no alcanzará a evolucionar en forma suficientemente rápida, y a temperatura ambiente quedará una concentración de vacancias retenidas. La temperatura ambiente es suficientemente baja como para que el sistema ya no evolucione y la concentración real retenida será mayor que la de equilibrio.

Al aumentar la temperatura la concentración de vacancias al equilibrio aumenta, en la medida de que la temperatura sea suficientemente elevada. La temperatura tiene que ser suficientemente elevada como para que los átomos se muevan y haya cambios del sistema. ¿Por qué se produce ese aumento?: porque las condiciones cinéticas permiten llegar al equilibrio, fijado por  $G$ . En seguida, ¿cómo se produce este aumento en un cristal denso? O, o que es lo mismo, ¿cuál es el mecanismo de aumento de vacancias al equilibrio, al calentar? Lo que ocurre es que los átomos se redistribuyen, por difusión, y algunos saltan a la superficie del cristal, generando vacancias en el interior. (Efectivamente, debido al aumento de la concentración de vacancias habrá un pequeño cambio de volumen; otro término de aumento de volumen tiene que ver con el aumento de las distancias interatómicas).

En algunos reactores nucleares, la reacción del combustible, bajo la acción del bombardeo de neutrones, es detenida bajando unas fundas tubulares de aleaciones de Zr. De manera que el bombardeo de neutrones de alta energía se hace en un momento sobre la funda. Tal bombardeo genera una enorme cantidad de vacancias en esta última, al desplazar a los átomos desde sus posiciones en la red. Como consecuencia, la funda se infla significativamente. Ello implica el riesgo de que posteriormente la funda se trabe, esto en un ambiente en que es muy difícil trabajar. Claramente la concentración de vacancias generada por el bombardeo de neutrones es muy superior a la de equilibrio según se indicó antes.

## 6. Concentración de vacancias al equilibrio.

Definamos como concentración de vacancias a  $C_v = n / (n + N)$ , donde  $n$  y  $N$  son el número de vacancias y de sitios, respectivamente. Además, sea  $C_v^*$  la concentración de vacancias al equilibrio, la cual resulta de aplicar el criterio  $G$  mínimo.

Como se verá, la concentración de vacancias al equilibrio es siempre pequeña (menor que  $1/1.000$ ); además, estas vacancias se dispersan en el cristal. Así, se trata de una solución diluida de vacancias al equilibrio; por lo tanto, numéricamente:  $C_v \approx n / N$ .

Sea  $h$  el aumento de entalpía al incrementar en una (1) vacancia la cantidad de vacancias al equilibrio, es decir, en la solución diluida. Bajo estas condiciones,  $H$  crece linealmente con  $n$ , según  $H = nh$ . Supongamos además que nuestro sistema vacancias-átomos es de tamaño molar; en todo caso es un tamaño muy grande. La entropía del sistema átomos-vacancias (cara y sello) queda dada por la expresión de la entropía de mezcla, que se deduce en los cursos de Termodinámica Estadística. Sobre la base de lo anterior se llega a:  $C_v^* = \exp(-h/(kT))$ , donde  $k$  es la constante de Boltzman.

Alternativamente, se puede escribir:  
 $C_v^* = \exp(-N_0h / ((N_0k)T)) = \exp(-(N_0h) / (RT))$   
donde:  $N_0$ , número de Avogadro,  $R$ : constante de los gases y  $N_0h$ , entalpía para formar un mol de vacancias del tipo que hay en la solución diluida.

(Para los sólidos, dado que su volumen es bastante independiente de la presión, dentro de un rango amplio de presión, la entalpía,  $H$ , es aproximadamente igual a la energía interna,  $E$ ).

A la energía  $h$  necesaria para formar 1 vacancia, en el texto de Smith se le llama  $E_v$ .