

## **Rangos de temperatura y Equilibrio estable versus equilibrio metaestable Caso: Concentración real de vacancias en función de la velocidad de enfriamiento.**

La cinética química es fuertemente dependiente de la temperatura: al aumentar la temperatura, la movilidad atómica crece exponencialmente (Ver tema  $R_a(T)$ ). Para los sólidos, una forma esquemática de expresar lo anterior, en forma algo sobre simplificada, es hacer referencia a tres rangos de temperatura, considerando la temperatura de fusión en escala absoluta ( $T_F$  [K]) del respectivo material: caliente,  $0,6$  a  $1,0 T_F$  [K]; tibio,  $0,4$  a  $0,6 T_F$  [K]; y frío,  $0$  a  $0,4 T_F$  [K]. Téngase presente que las definiciones de estos rangos aluden a la velocidad de la difusión atómica (alta, media, y nula, respectivamente) en cada uno de ellos, respecto de la velocidad necesaria para llegar al equilibrio estable. Esta separación en tres rangos con límites muy definidos es una simplificación de un fenómeno que es continuo. En efecto, la movilidad atómica crece en forma continua y exponencial con la temperatura. De no alcanzarse el equilibrio estable ( $G$  mínimo), se estará en un equilibrio metaestable.

La modalidad de trabajar con temperaturas absolutas,  $T$  [K], referidas a la temperatura de fusión del respectivo material en escala absoluta,  $T_F$  [K], permite, en primera aproximación, establecer equivalencias en el comportamiento de distintos materiales. Así, las concentraciones de vacancias de distintos metales puros consideradas a, por ejemplo,  $0,8 T_F$  [K], son bastante similares. Ello porque la temperatura de fusión de un material está relacionada con la respectiva intensidad del enlace y porque la concentración de vacancias depende de la energía necesaria para formar una vacancia, rompiendo enlaces y perturbado la red. A una escala  $T$  [K]/ $T_F$  [K], se le denomina escala homóloga de temperaturas; en el caso anterior, la comparación se hizo para el valor  $0,8$  de la escala homóloga.

### **Ejemplo de aplicación.**

Para el análisis que sigue, supondremos que se tiene un cristal de Cu a alta temperatura, p.e. a  $0,95 T_F$  [K]. Como a esa temperatura la movilidad atómica es muy alta, después de un breve tiempo el material estará al equilibrio estable. Consideraremos dos velocidades de enfriamiento hasta la temperatura ambiente ( $300$  [K]): una suficientemente lenta y otra suficientemente rápida, para efectos de esta discusión, ver Tabla 1.

La pregunta es: ¿cómo afecta el parámetro velocidad de enfriamiento a la evolución de la concentración real de vacancias en el cristal con la temperatura? Específicamente nos preocuparemos de la concentración de vacancias retenida por temple, al enfriar hasta la temperatura ambiente. La temperatura ambiente es una temperatura baja para el Cu. En este caso debe tenerse en cuenta la cinética (velocidad) para que el sistema evolucione al equilibrio. Nótese que en esta discusión la concentración real de vacancias,  $C_v(T)$ , podría no ser siempre igual a la concentración de vacancias al equilibrio,  $C_v^*(T)$ . A continuación se explica la evolución de  $C_v$  real durante el enfriamiento, pasando sucesivamente por los rangos frío, tibio y caliente, ver también la Tabla 1.

Dentro del rango altas temperaturas, como la movilidad atómica es alta, el sistema podrá evolucionar rápidamente, llegando al valor de equilibrio  $C_v^*$  impuesto por el criterio de G mínimo. En efecto, si dentro de ese rango subimos o bajamos la temperatura, la concentración real de vacancias  $C_v$  aumentará o disminuirá según lo indique  $C_v^*$ . Nótese que para aumentar o disminuir las vacancias es necesario que los átomos de cristal se reordenen en la red, en una transformación a número de átomos constante. De modo que el MECANISMO (forma en que se produce físicamente una transformación) de la transformación de aumento o disminución de vacancias es por difusión atómica. Por otra parte, en el rango de bajas temperaturas, donde la movilidad atómica es despreciable, el sistema no podrá evolucionar y el  $C_v$  real será diferente del  $C_v^*$  de equilibrio. A bajas temperaturas, el sistema estará “congelado” (átomos prácticamente inmóviles) y no podrá llegar al equilibrio.

Lo que hemos analizado es cómo la velocidad de una cierta transformación es afectada por la velocidad de enfriamiento; la transformación abordada aquí es la disminución del número de vacancias al disminuir la temperatura, según lo exige G mínimo (el criterio de **equilibrio** químico). Pero la velocidad a la cual esto ocurre, es decir, la **cinética**, depende del mecanismo de difusión atómica por vacancias. Téngase presente que las vacancias sólo podrán disminuir o aumentar, si es que los átomos se mueven: los átomos deben reubicarse en el cristal.

TABLA 1. Evolución de la concentración real de vacancias en un cristal de Cu al enfriar desde una temperatura alta hasta la temperatura ambiente, para distintas velocidades de enfriamiento.

	Rango Caliente: 0,6 a 1,0 $T_F$ [K]	Rango Tibio: 0,4 a 0,6 $T_F$ [K]	Rango Frío: 0 a 0,4 $T_F$ [K]
Velocidad de enfriamiento baja. (P.e., para el Cu, 1 °C/min)	Altísima movilidad atómica o cinética, la cual se mide, por ejemplo, a través de $R_a^*$ . Muy rápidamente se llega al equilibrio estable correspondiente a cada valor de T.	Movilidad media. Como se está enfriando lento, se alcanza a llegar al equilibrio estable correspondiente a cada valor de T.	Cinética bajísima, el sistema está congelado, no puede acercarse al equilibrio estable. Queda en equilibrio metaestable. A temperatura ambiente se retiene una concentración de vacancias correspondiente al $C_v^*$ de una temperatura en la vecindad superior de 0,4 $T_F$ , muy aproximadamente.
Velocidad de enfriamiento alta. (P.e., para el Cu, $10^3$ °C/s)	Altísima movilidad atómica o cinética, la cual se mide, por ejemplo, a través de $r_a$ . Muy rápidamente se llega al equilibrio estable correspondiente a cada valor de T, a lo menos en la parte más alta de este rango de temperaturas.	Movilidad media. Como se está enfriando rápido, no se alcanza a llegar al equilibrio estable correspondiente a cada valor de T.	Cinética bajísima, el sistema congelado no puede acercarse al equilibrio estable. Queda en equilibrio metaestable. A temperatura ambiente se retiene un $C_v$ real correspondiente al $C_v^*$ de una temperatura en la vecindad inferior de 0,6 $T_F$ , muy aproximadamente.

\*  $R_a$  corresponde al número de saltos que, en promedio, da un átomo por segundo. Se entiende que el átomo difunde por el mecanismo de vacancias.

**Problemas propuestos**, a responder en forma lógica y cualitativa:

1. ¿Por qué, bajo condiciones de equilibrio, la concentración de vacancias debe aumentar al aumentar la temperatura?. No responder que es porque una fórmula exponencial lo dice, más bien hay que explicar brevemente el fundamento físico de la fórmula. (Interprete  $G$ ,  $H$ ,  $T$  y  $S$ ).
2. ¿Cómo influye el valor de  $E_V$  sobre la concentración de vacancias al equilibrio a una temperatura  $T$  de un cristal? ¿De qué depende  $E_V$ ? Considere cristales puros de distintos elementos, todos a una misma temperatura  $T$ .
3. Considere un cristal 2D perfecto que tiene 9 sitios atómicos. Suponga que se sube la temperatura en el rango caliente y que debe formarse una (1) vacancia, por imposición de  $G(T)$  mín. Explique gráficamente cómo se formaría esa vacancia (mecanismo). Explique brevemente las secuencias correspondientes.
4. Justifique la siguiente aseveración correcta: “sólo a  $T = 0$  K se puede tener al equilibrio estable un cristal perfecto (sin vacancias)”.
5. Aún siendo correcta aseveración de 4, ¿por qué es impracticable tener un cristal perfecto a  $T = 0$  K? Suponga que se puede llegar a 0 K o por lo menos muy cerca de esa temperatura.
6. En la fórmula de  $R_A$ , ¿de qué factores físicos dependen  $E_V$ ,  $E^*$  y  $M$ ?
7. En nuestro marco de interés, ¿cuál es la interpretación física de la entropía  $H$ ? ¿Cuál es la interpretación física de  $E_V$ ?
8. En el ejemplo desarrollado antes para el enfriamiento del Cu, ¿qué concentración de vacancias (comparativamente) se tendría a temperatura ambiente si se estuviese analizando el caso del Pb, en lugar de aquel del Cu?
9. Se nos entrega un cristal de Cu que tiene en ese momento ( $t=0$ ), a temperatura ambiente, una concentración de vacancias  $C_0$ . Este material es calentado hasta una temperatura  $T_1$ , a la cual el cristal es mantenido por un tiempo grande. Finalmente, el material es enfriado nuevamente hasta la temperatura ambiente. Independientemente de la velocidad de enfriamiento aplicada en este último caso, se encuentra que la nueva concentración de vacancias a temperatura ambiente,  $C_F$ , es menor que  $C_0$ . Se pide proporcionar una explicación razonable de las anteriores observaciones; en particular, ¿qué puede decir de la historia previa reciente del material que nos fuera entregado en  $t = 0$ ?