

Criterios de Equilibrio Químico y de Cinética Química en Sólidos.

Aplicación a la Concentración de Defectos Cristalinos al Equilibrio.

1. Criterio de Equilibrio Químico.

Consideremos un sólido en que sus tres variables intensivas están dadas (fijadas): composición, temperatura T y presión p . Además supondremos que los campos externos son despreciables. Bajo estas condiciones, el equilibrio químico para esos valores de composición, p y T , dependerá de factores que tienden a desordenar y a ordenar las unidades básicas de la microestructura, los átomos, teniendo en consideración que:

- En los sólidos de enlace fuerte sus propiedades termodinámicas son bastante insensibles respecto de la presión, en un amplio rango de presiones. A modo de ejemplo, dentro de tal rango, el material puede ser considerado como incompresible y su temperatura de fusión no es afectada por la presión. Limitémonos entonces a sólidos de enlace fuerte y al citado rango de presiones dentro del cual la presión no influye. (Bajo estas condiciones, la entalpía H de un sólido es similar a su energía interna U)
- A mayor valor fijado de temperatura, T , mayor será el nivel de desorden atómico. La energía térmica es caótica; los átomos de un sólido vibran en torno a sus posiciones de equilibrio. Supondremos que estamos a una temperatura suficientemente alta como para que un aumento de temperatura no afecte la frecuencia de vibración (T mayor que la temperatura de Debye), pero sí aumenta en promedio la amplitud de las vibraciones. Para que se dé lo anterior en 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 ser 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 forma de energía y una función de estado.

- El Segundo Principio de la Termodinámica establece que, al evolucionar espontáneamente un sistema éste tenderá a maximizar su desorden. Esto significa que la entropía S del sistema tenderá a subir; también podemos decir que $(-S)$ tiende a bajar.

Los tres anteriores factores (T , S y H) 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, al equilibrio químico, un sistema material tenderá a evolucionar de modo de minimizar su energía G . De manera que 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 (mínimo absoluto), metaestable e inestable, definidos en relación con la función G . La ordenada de ese gráfico corresponde a la variable de la cual se está considerando que depende el equilibrio.

2. Cinética Química en Sólidos

Para que un sistema material evolucione, sus átomos deben moverse. Ahora bien, la difusión atómica es un proceso térmicamente activado: las vibraciones térmicas de los átomos de la red pueden permitir superar la barrera de energía entre el equilibrio metaestable al equilibrio estable. La altura de dicha barrera, E^* , depende de la intensidad del enlace del material que se esté considerando. La probabilidad p de superar la barrera está dada por las estadísticas de Boltzmann: $p = \exp(-E^*/kT)$, donde k es la constante de Boltzmann.

Mientras más intenso sea el enlace del material considerado, mayor será la barrera E^* , en tanto que mientras mayor sea T , mayor será la probabilidad de superar esa barrera. 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 la situación de equilibrio estable.

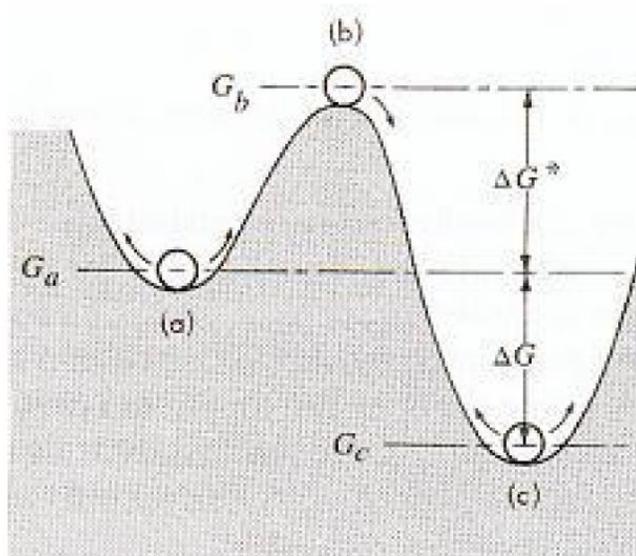


Figura 1. Estados de equilibrio a) metaestable, b) inestable y c) estable, en un gráfico energía libre de Gibbs versus una variable que caracteriza el avance del proceso. Los estados de equilibrio estable y metaestable(s) corresponden a mínimos de la función G . El estado de equilibrio estable es el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

De esta manera, T no solo influye sobre la condición de equilibrio químico, sino que también sobre la cinética (velocidad, tiempo) para alcanzar al equilibrio. Equilibrio y cinética químicos son conceptos distintos, aunque los dos son influidos 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 del sistema; 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.

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 al sistema. Al maximizarse la entropía (2º 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.

En relación con la respuesta c), 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 minimizar $-S$, a $T = 20^\circ\text{C}$, conforme a lo expresado en b).

5. Concentración de Defectos Cristalinos al Equilibrio

Los enlaces tienden a ordenar, minimizando H . Por otra parte, la presencia de defectos cristalinos es una forma de desorden; esto por los enlaces insatisfechos; Por lo anterior, la entalpía H del sistema aumenta. Convengamos en que por cada

unidad del defecto cristalino de interés, H aumentará en una cantidad $\Delta H = h$. Nótese que h , una constante del material, será mayor si el enlace es más fuerte.

Para tener, bajo condiciones de equilibrio, una cierta cantidad de defectos cristalinos con un aumento de H será necesario un aumento del término de desorden $+TS$, o en forma equivalente, una disminución del término $-TS$, que compense el aumento de entalpía, H . En particular, si suponemos que estamos al equilibrio y consideramos una situación a $T = 0$ [K], entonces $G = H$. En tal caso, 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 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. (Cabe advertir que, por consideraciones cinéticas, no es posible estar al equilibrio químico para T suficientemente baja).

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, como su 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. Definamos la concentración de vacancias como $C_v = n / (n + N)$, donde n y N son el número de vacancias y de átomos, respectivamente. Además, sea C_v^* la concentración de vacancias al equilibrio. Como se verá, la concentración de vacancias al equilibrio es siempre pequeña (menor que $1/1.000$ incluso a temperaturas cercanas a la de fusión); además, estas vacancias están dispersas en el cristal. Así, se trata de una solución diluida de vacancias al equilibrio; por lo tanto: $C_v^* \approx n/N$.

Sea $h = E_v$ el aumento de entalpía al incrementar en una (1) vacancia la cantidad de vacancias en la solución diluida; entonces, $H = n E_v$. Por otra parte, la entropía del sistema "átomos – vacancias" queda dada por la expresión de "entropía de mezcla"

$S(n, N)$, que se deduce en los cursos de Termodinámica Estadística. En seguida, considerando que $n \ll N$, e imponiendo $G_{\min}(n, N)$, esto es $d((H-TS)/dn=0$, se tiene:

$C_v^* = \exp(-E_v/(kT))$, donde k es la constante de Boltzmann.

Alternativamente, se puede escribir:

$C_v^* = \exp(-N_0 E_v / ((N_0 k) T)) = \exp(-N_0 E_v / RT)$, donde: N_0 , número de Avogadro; $N_0 E_v$, energía para formar un mol de vacancias, de vacancias como las que hay en la solución diluida; y R , constante de los gases.

6. Ejemplos de metaestabilidad

Consideremos otros ejemplos de metaestabilidad. Sea un cristal (Cu, p.e.) a alta temperatura; 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. A temperatura ambiente los átomos no se mueven, por lo que el sistema frío no evolucionará. Esta concentración retenida será mayor que la de equilibrio a temperatura ambiente. Así, a temperatura ambiente se tendrá una concentración real de vacancias metaestables, superior al valor de equilibrio estable.

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 ocasiones 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 por el bombardeo de neutrones es muy superior a la de equilibrio bajo las condiciones antes especificadas.

Otro ejemplo de metaestabilidad lo constituyen los sólidos amorfos, donde hay muchos enlaces insatisfechos. Por otra parte, al deformar plásticamente en frío, las dislocaciones se multiplican, siendo tales defectos metaestables. Al calentar el sólido (sin fundir), los átomos se podrán difundir y el amorfo podría pasar a ser cristalino y también la densidad de dislocaciones podría bajar.