

Difusión atómica en sólidos. Equilibrio y Cinética.

Difusión atómica

En sólidos a temperaturas suficientemente elevadas, sus átomos se mueven y la estructura puede cambiar. La dirección de los cambios (transformaciones) queda dada por consideraciones de equilibrio. Por ejemplo, los tratamientos térmicos de los aceros realizados para mejorar ciertas propiedades, tiene por propósito modificar la estructura del material y, de esta manera, las propiedades de este último, lo cual obviamente requiere que los átomos se desplacen desde sus posiciones iniciales. A esta movilidad atómica se le denomina difusión.

La difusión o movilidad atómica se hace a través de un determinado mecanismo atómico que requiere, para su desarrollo, temperatura y tiempo. La velocidad de la difusión atómica, que es la velocidad a la cual el sistema se podrá acercar a la situación de equilibrio, se relaciona con la cinética química. Si la temperatura fuese suficientemente baja, la cinética será prácticamente nula y no se podrá llegar al equilibrio.

Mecanismo de difusión atómica

En cristales geoméricamente densos, como lo son aquellos de los metales puros y de sus soluciones sólidas de sustitución, el mecanismo más importante de difusión atómica se asocia a las vacancias. En efecto, dichos sólidos son geoméricamente demasiado densos como para que sus átomos puedan cambiar de lugar sin la presencia de vacancias. Es preciso tener presente que para que un átomo se desplace desde una posición inicial a una final, esa segunda posición debe estar vacía.

Otro mecanismo posible es que un átomo se desplace de un sitio intersticial a otro. Esta difusión por un mecanismo intersticial corresponde al caso del C disuelto en el Fe. También en un caso como éste las vacancias de la matriz (en este ejemplo de Fe) juegan un rol: en efecto, en la vecindad de una vacancia, los intersticios se hacen mayores, con lo que la difusión intersticial se facilita.

Efecto de la temperatura sobre la difusión por vacancias. Equilibrio y Cinética

El aumento en la temperatura T de un cristal tiene dos efectos que conjugados permiten que los átomos se muevan más rápido aprovechando las vacancias. El primero está relacionado con el Equilibrio Químico y el segundo con la Cinética Química,

El primer efecto depende del Equilibrio Químico (EQ) y, por ende, NO depende del tiempo. Este efecto se traduce en que como a mayor temperatura T [K] hay más energía cinética promedio por temperatura ($E_c = kT$, donde k es la constante de Boltzmann) en el cristal, también podrá haber más desorden. En particular, a $T = 0$ [K] un cristal al EQ debiese estar libre de defectos cristalinos y, por ende, teóricamente, el cristal debiese ser perfecto. Sin embargo, incluso a temperaturas elevadas, cuando el costo en energía unitario para formar algún tipo de defecto es muy alto, tal defecto no se podrá formar al equilibrio en el cristal; por ejemplo, tal es el caso de las dislocaciones (energía por unidad de longitud) y de los bordes de grano (energía por unidad de área). Sin embargo, la energía necesaria para formar una vacancia en un cristal

dato, E_v , es relativamente moderada. Tal energía E_v es una propiedad del material y depende de la intensidad del enlace presente. Así, a una temperaturas muy alta, próxima a la temperatura de fusión de cristal, por cada 1000 átomos podrá haber, en forma aproximadamente, 1 vacancia al equilibrio por cada mil átomos, $C_v \approx 1/1000$ [número de vacancias / número de átomos]. En otro ejemplo, para el Cu a 0,6 Tf se tendrá $C_v \approx 6 \cdot 10^{-7}$, es decir, 6 vacancia cada 10 millones de átomos.

El segundo efecto se relaciona con la Cinética, lo cual implica considerar el tiempo. Esta cinética se refiere a la velocidad promedio con que se mueven los átomos, R_a , y las vacancias R_v . Para estas velocidades las unidades son saltos atómicos por unidad de tiempo (1s). Así, por ejemplo, si una vacancia cambia de sitio atómico 10 veces en un segundo, entonces: $R_v = 10$ [saltos atómicos /s]. Para que una vacancia se mueva un sitio atómico vecino, se requiere que el átomo de ese sitio salte a la vacancia, ver Figura 1. Para ello tal átomo debe superar una barrera de potencial E^* , denominada energía de migración, que es la energía necesaria para mover una vacancia en un cristal dado; E^* es una propiedad de cada cristal y se relaciona principalmente con la intensidad del enlace presente.

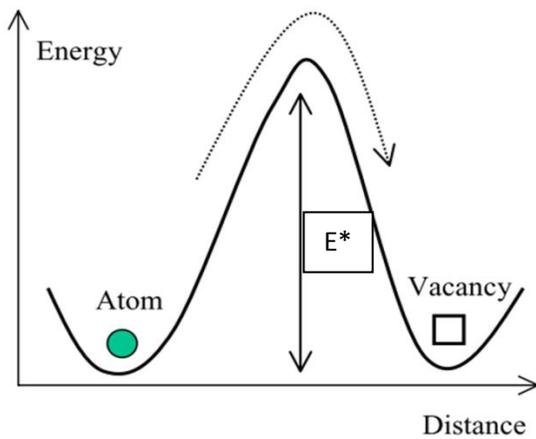
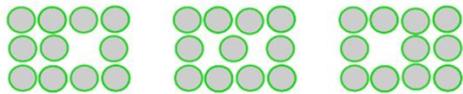


Figura 1. Referirse al salto de un átomo a una vacancia vecina es equivalente a referirse al salto de esa vacancia al átomo vecino.

Para que la vacancia se desplace es necesario que el átomo supere una barrera energética E^* . La energía que permite al átomo superar la barrera corresponde a la energía cinética vibracional proporcionada por la temperatura T del cristal.



En un sólido, cada átomo vibra en torno a su posición de equilibrio; cada ciclo de vibración atómica es un intento de salto. A una temperatura dada, cada átomo presenta una distribución de amplitudes (o de energías) de vibración; a mayor temperatura, esa distribución se desplaza hacia valores superiores. La probabilidad p de que un átomo supere la barrera energética E^* depende de la temperatura T , según la estadística de Boltzmann: $p = \exp(-E^*/kT)$. Esa es la probabilidad de que un intento de salto atómico a la vacancia será exitoso. Puesto que la frecuencia de vibración atómica es ν [oscilaciones/s], del orden de 10^{13} oscilaciones por segundo, y a que en torno a una vacancia hay un número de primeros vecinos dado por el número de coordinación (NC) del respectivo cristal, se tiene que: el número total de intentos por segundo para el salto de una vacancia, entre intentos fallidos y exitosos, se expresa por el

producto ($NC \nu$). Finalmente, el cálculo del número de intentos exitosos por segundo, de que una vacancia cambie de lugar, lleva a $R_v = (NC) \nu \exp(-E^*/kT)$.

Debe tenerse presente que tanto E_v como E^* son propiedades de cada material las que, al igual que la temperatura de fusión, dependen de la intensidad del enlace de ese material. Mientras más fuerte sea el enlace, mayores serán los valores de E_v , E^* y T_F . La frecuencia de oscilación ν es también una propiedad del material, y para distintos metales está comprendida entre 10^{12} y 10^{14} [s^{-1}].

Cálculo de R_a , a través de la relación entre R_a y R_v .

Cada vez que un átomo salta a una vacancia vecina, esa vacancia salta un espacio atómico para ubicarse donde antes estaba ese átomo; de modo que hay una relación 1:1 entre saltos de átomos y de vacancias. En consecuencia, también se tendrá que, en una unidad de tiempo, el número total de saltos de los átomos será igual al número total de saltos de las vacancias.

Además, en un cristal donde hay N átomos, el número total de saltos de los átomos corresponderá al producto del número de átomos N multiplicado por el número de saltos que en promedio den los átomos por segundo (R_a), esto es: $(N R_a)$. Similarmente el número total de saltos de las vacancias en 1s valdrá $(n R_v)$. Aplicando la igualdad entre el número total de saltos de los átomos y de las vacancias, resulta:

$$N R_a = n R_v$$

Despejando lo que nos interesa finalmente calcular, R_a , se llega a:

$$R_a = n/N R_v$$

Considerando que bajo condiciones de equilibrio $C_v^* = n/N$, y que ya tenemos expresiones para C_v^* y para R_v , se llega a:

$$\begin{aligned} R_a &= NC \nu \exp(-E_v/kT) \exp(-E^*/kT) \\ &= NC \nu \exp(-(E_v+E^*)/(kT)) \end{aligned}$$

Esta última expresión permite calcular el número de veces que un átomo cambia de posición en el cristal, en función de la temperatura T , en la medida de que se conozcan las siguientes características de ese cristal, determinadas experimentalmente: NC , ν , E_v y E^* .

Validación y ecuación de Arrhenius

Cabe agregar que R_a también se puede medir directamente en forma experimental, verificándose que R_a depende exponencialmente respecto de la temperatura T , a través de una relación que se encuentra muy frecuentemente en la cinética de muchos procesos químicos: $R_a = C^* \exp(-Q/kT)$. La expresión empírica anterior se denomina ecuación de Arrhenius, donde Q es una energía de activación, ver Figura 2.

Complementariamente, para la difusión por vacancias se verifica bastante bien que Q , medido a través de mediciones de R_a en función de la temperatura, es igual a (E_v+E^*) , también medido separadamente en forma experimental. Lo anterior es una validación de la anterior ecuación para R_a y del modelo basado en el mecanismo de vacancias que se empleó para deducirla, en el caso de difusión al estado sólido.

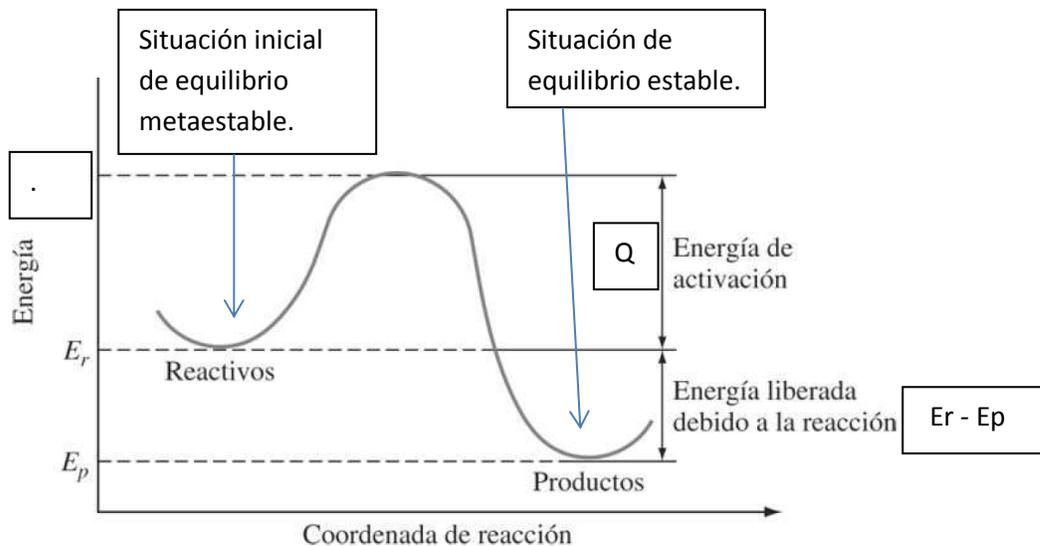


Figura 2. Energía que controla el equilibrio químico *versus* coordenada de avance de una reacción química activada térmicamente. Las situaciones de equilibrio corresponden a los mínimos de la función, pero el equilibrio estable solo corresponde al mínimo absoluto de la función. Los otros mínimos se asocian a equilibrios metaestables. En la figura, para pasar de una situación inicial de equilibrio metaestable a una final de equilibrio estable, es preciso superar un barrera de energía Q . En el caso de nuestro interés, la energía que permite superar la barrera es la energía cinética proporcionada por la temperatura a las vibraciones atómicas.

Rangos de temperatura en escala homóloga.

Aplicando la anterior ecuación para R_a , considerando distintos materiales, se llega al concepto de temperatura homóloga: $\theta = T[K]/T_f[K]$, definido en el intervalo $[0, 1]$, donde T_f es la temperatura de fusión del cristal particular que se esté analizando.

El análisis de tal escala permite concluir que distintos materiales se comportan de manera bastante similar, en términos de, en nuestro caso, C_v^* , R_v y R_a , cuando se les compara a una misma temperatura homóloga. A modo de ejemplo, el Pb a un 60% de T_f^{Pb} y el Cu a un 60% de T_f^{Cu} , se comportan de manera bastante similar; esto corresponde a una temperatura homóloga $\theta = T[K]/T_f[K] = 0,6$ en ambos casos. ¿Cuál es la justificación física de este comportamiento respecto de la temperatura homóloga?

Como una aproximación gruesa y para efectos prácticos, en la escala de temperaturas homólogas se distinguen tres rangos:

0 – 0,6, rango frío, donde la movilidad atómica se considera nula.

0,6-0,8, rango tibio, donde la movilidad atómica es moderada y hay que dar tiempo al sistema para que se complete la transformación.

0,8-1,0, rango caliente, donde la movilidad atómica es muy alta, y el equilibrio se alcanza en un breve tiempo.

Una baja cinética como obstáculo para llegar al equilibrio estable.

En el rango frío si cambiamos la temperatura en un ΔT , el cálculo de C_v^* , el cual se basa en una consideración de equilibrio, establece que la concentración de vacancias debe cambiar. Sin embargo, el hecho de que la cinética sea nula en ese rango, impide que el sistema evolucione de manera alguna, y no se podrá alcanzar el equilibrio químico estable. En efecto, cualquier transformación en un sistema material, incluyendo aquella de aumentar o disminuir la concentración de vacancias, requiere absolutamente que los átomos cambien de sitio atómico. La conclusión es que en el rango frío, y eventualmente en el rango tibio, debido a la limitación cinética, no se estará al equilibrio estable, sino que en una forma de equilibrio llamado metaestable.

Se recordará que a $T = 0$ [K] según el criterio de equilibrio químico el cristal debiese ser perfecto. Sin embargo, en el rango frío no se podrá estar equilibrio químico, de modo que esa es una condición ideal, no posible. En el rango frío, el cristal habrá heredado una concentración de vacancias correspondiente a algún valor del rango tibio, durante el enfriamiento del cristal desde una temperatura mayor. De hecho, la concentración real de vacancias en el rango frío dependerá de la velocidad de enfriamiento desde el rango caliente, rango este último donde, en razón de su elevada cinética, sí es posible estar al equilibrio estable.

Difusión en soluciones sólidas de inserción.

Consideremos una solución sólida de inserción, consistente en una impureza B en una matriz A, y el mecanismo de difusión de B en A. En este caso, la difusión de los átomos de B significa que ellos deben saltar desde un intersticio de la red de A hacia otro intersticio de ella, pasando entre los átomos de B. De manera que este mecanismo es diferente de aquel de la difusión en un cristal denso de un elemento puro o una solución sólida de sustitución. Sin embargo, lo que es muy importante para nosotros es que también se verifican ecuaciones exponenciales $R_a(T)$ y la ecuación de Arrhenius. No abordaremos el caso detallado de estas soluciones sólidas de inserción. Solo cabe agregar que también es aplicable la estadística de Boltzman para la probabilidad de saltos exitosos de un intersticio a otro, p . Además, es ciertos casos las vacancias también influyen, dado que en presencia de una vacancia algunos átomos A se distancian más entre sí, haciendo menor la energía para que un átomo B salte desde un intersticio a otro del cristal A.

Una condición para que se pueda formar una solución intersticial en una matriz metálica, se relaciona con que el tamaño de los átomos de la impureza B debe ser suficientemente pequeño respecto del tamaño de los intersticios de la matriz A. Por otra parte, mientras mayor sea el radio iónico de la matriz A, mayor será el tamaño de sus intersticios. De manera que la anterior condición también se puede expresar diciendo que el tamaño de la impureza debe ser bastante menor que la del átomo metálico de la matriz. Lo anterior implica que los átomos de la impureza B deben ser pequeños. Para el caso de impurezas intersticiales en metales, tales impurezas B suficientemente pequeñas de relevancia industrial son: H, B, N, O y C, todos elementos con Z bajo. 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.

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 definir tres rangos de temperatura, considerando la temperatura de fusión en escala absoluta (T_F [K]) del respectivo material: frío, 0 a $0,4 T_F$ [K]; tibio, $0,4$ a $0,6 T_F$ [K]; y caliente, $0,6$ a $1,0 T_F$ [K]. Estas denominaciones aluden a la velocidad de la difusión atómica (nula, media, y alta, respectivamente) en cada rango, respecto de la velocidad necesaria para llegar al equilibrio estable. Tales límites muy definidos son una simplificación de un fenómeno que es continuo, pues la movilidad atómica crece en forma 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 intensidad del enlace de un material está fuertemente relacionada con la temperatura de fusión y también con las energías E_v y E^* (energías de formación y de migración de vacancias, respectivamente). A mayor intensidad de enlace, el material tendrá mayor T_F y también mayores E_v y E^* ; aproximadamente, T_F y estas energías son directamente proporcionales.

A la variable $\theta = T[K]/T_F [K]$, definida en el intervalo $0 - 1$, se le denomina temperatura homóloga; en el caso del párrafo anterior, la comparación se hizo para $\theta = 0,8$.

Al considerar muchos materiales, se cumple aproximadamente $(E_v + E^*) = \alpha T_F$, con T_F en escala absoluta. De esta manera, el exponente que aparece en la ecuación para $R_a(T)$ se puede escribir de la manera siguiente, en una fórmula generalizada: $(E_v + E^*)/(kT) = ((E_v + E^*)/T_F)/((kT)/T_F)$, lo cual finalmente corresponde a un exponente $(\alpha/(k \theta))$. Dado que α y k son constantes, entonces, aproximadamente, el multiplicando exponencial de R_a solo depende θ . Cabe destacar que al emplear esta expresión generalizada, para cada material específico corresponde utilizar la T_F de ese material.

Ejemplo de aplicación cinética.

Para el análisis que sigue, se tiene inicialmente 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. En seguida, 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.

¿Cómo el parámetro velocidad de enfriamiento afecta a la evolución de la concentración real de vacancias en función de T ? 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. Debe tenerse en cuenta la cinética (velocidad) para que el sistema evolucione al equilibrio. En esta discusión la concentración real de vacancias, $C_v(T)$, podría no ser siempre igual a la de 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: la **concentración real** de vacancias C_v disminuirá según lo indique C_v^* . En el rango tibio, donde la movilidad atómica es moderada, el valor real de C_v podrá ser igual mayor al de C_v^* dependiendo fuertemente de la velocidad de equilibrio, ¿por qué? 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 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 estable.

Lo que hemos analizado es cómo la velocidad de una cierta transformación es afectada por la velocidad de enfriamiento; la transformación abordada aquí (entre muchas otras posibles y que pueden depender también de las vacancias) 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, así como de la temperatura. 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.

	Velocidad de enfriamiento baja.. (P.e., para el Cu, 1 °C/min)	Velocidad de enfriamiento alta. (P..e., para el Cu, 10 ³ °C/s)
Rango Caliente: 0,6 a 1,0 T _F [K]. Altísima movilidad atómica.	Muy rápidamente se llega al equilibrio estable, con $C_v = C_v^*$, para cada valor de T, mientras T va bajando.	
Rango Tibio: 0,4 a 0,6 T _F [K]. Movilidad atómica media.	Como se está enfriando lento, se alcanza a llegar al equilibrio estable, con $C_v = C_v^*$, para cada valor de T.	Como se está enfriando rápido, NO se alcanza a llegar al equilibrio estable, y se tendrá $C_v > C_v^*$, para cada valor de T.
Rango Frío: 0 a 0,4 T _F [K]. Movilidad atómica nula. Incluye a la temperatura final (ambiente)	Cinética nula, el sistema está congelado, no puede acercarse al equilibrio estable. Queda en equilibrio metaestable. A temperatura ambiente se tendrá una concentración de vacancias cercana, muy aproximadamente, al C_v^* de una temperatura en la vecindad superior de 0,4 T _F .	Cinética nula, el sistema está congelado, no puede acercarse al equilibrio estable. Queda en equilibrio metaestable. A temperatura ambiente se tendrá una concentración de vacancias cercana, muy aproximadamente, al C_v^* de una temperatura en la vecindad de 0,6 T _F .

De esta manera: la concentración real de vacancias a temperatura ambiente de un metal como el Cu depende fuertemente de la velocidad de enfriamiento. ¿Por qué esto no es así para el Pb?

CL antiguo

Pregunta 1 (2/8)

- Desarrolle un ejemplo que demuestre que a temperaturas suficientemente elevadas los átomos de un sólido se mueven. Se trata de una experiencia desarrollada en un laboratorio o planta industrial.
- ¿Por qué en un curso de Ciencia de los Materiales es relevante el estudio de los defectos cristalinos? Mencione un ejemplo ilustrativo.

Pregunta 2 (2/8)

- Considere un policristal. Mencione tres efectos de los bordes de granos sobre las propiedades. (1/3)
- Explique el mecanismo más importante de deformación plástica en materiales cristalinos. (2/3)

Pregunta 3 (4/8)

- Considere un cristal que está a una temperatura inicial T_0 [K] y que es llevado a otra temperatura T_0 [K] + 5 [K]. Justifique cualitativamente el efecto de ese aumento de temperatura sobre la **concentración real de vacancias** C_v en función del T_0 [K], con T_0 perteneciente al intervalo $[0, T_F]$. (2/4)
- Cuando se consideran muchos metales puros, se constata que $(E_v + E^*)$ aproximadamente es proporcional a T_f [K]. ¿Por qué es razonable que exista una relación de este tipo? (1/4)
- Brevemente explique por qué al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de difusión atómica. Suponga que se está al equilibrio químico y que se trata del cristal de un metal puro o de una solución sólida de sustitución basada en un metal. (1/4)

Preguntas tipo

- En relación con el Equilibrio Químico (EQ):
 - Explique qué entiende por EQ. Esto es: ¿qué se equilibra?, ¿por qué es químico?
 - Termodinámicamente, ¿cómo se expresa la condición de EQ? Interprete físicamente las variables que aparecen en dicha expresión. NO
 - ¿Qué son y cuáles son las variables intensivas de un sistema?
 - ¿Qué entiende por Equilibrio Estable, Equilibrio Metaestable y Equilibrio Inestable?
- Considere un cristal que está al EQ y los defectos cristalinos puntuales llamados vacancias. Sea C_v la concentración de vacancias, definida como $C_v = n/(n+N)$, donde n es el número de vacancias y N el número de átomos en el cristal, además C_v^* es la concentración de vacancias correspondientes al EQ.
Entonces, siempre al EQ: deduzca cualitativamente el valor de C_v^* para $T = 0$ [K].
Además, al aumentar T [K], deduzca, con argumentos cualitativos, cómo debe variar C_v^* .
¿Por qué, en la práctica, podría no darse el aumento de la concentración real de vacancias al aumentar la temperatura?
- Considere un cristal al EQ que pasa desde T_1 a T_2 , con T_2 poco mayor que T_1 .

- a) ¿Por qué al pasar de T1 a T2 el C_v^* del cristal debiese aumentar?
 - b) ¿Cómo, al pasar de T1 a T2, el C_v^* del cristal aumenta?
 - c) ¿Es efectivo que al pasar desde T1 y T2 la concentración real de vacancias siempre aumenta? Justifique su respuesta.
4. ¿Por qué, al EQ y en un cristal donde la difusión atómica es por vacancias, si se aumenta la temperatura entonces R_a [saltos atómicos/s] aumenta? (Recuerde que son dos los factores). (Dé argumentos físicos, no recurra solamente a fórmulas).
 5. ¿Por qué, para distintos metales puros, el cociente $E_v/T_f[K]$ debiese tener un valor muy similar? E_v : energía para formar una vacancia en un material dado. T_f : temperatura de fusión del respectivo material.
 6. Se tiene un cristal en que la difusión atómica es controlada por vacancias. ¿Cuáles son las consideraciones que afectan la concentración de vacancias al equilibrio C_v^* , por una parte, y la movilidad de las vacancias R_v , por otra? ¿Cuál es el efecto de la temperatura, del enlace y de la estructura cristalina en cada caso?
 7. Explique qué entiende por temperatura homóloga, ¿cuál es el fundamento físico de esta escala y cuál es la ventaja de considerar este concepto? Esto último ilústrelo con un ejemplo.
 8. Interprete el significado de rango de temperatura fría, tibia y caliente de un material.
 9. Considere los casos del Cu puro y del Pb puro a temperatura ambiente (16°C). ¿Por qué es posible para el Pb, lograr tener $C_v^{Pb}(16^\circ C) = C_v^{*Pb}(16^\circ C)$ y no es posible para el Cu lograr tener $C_v^{Cu}(16^\circ C) = C_v^{*Cu}(16^\circ C)$?
 10. Discuta comparativamente, en forma cualitativa, la velocidad de difusión atómica al estado sólido en el Pb y el Cu a las siguientes temperaturas: i) ambos metales a 100 °C, ii) ambos metales a 900 °C, iii) el Pb a $0,8T_f^{Pb}$ y el Cu a $0,8 T_f^{Cu}$.
 11. De haber solubilidad al estado sólido entre el Pb y el Sn, ¿de qué tipo será ésta? ¿Por qué, *a priori*, en un sistema binario Pb-Sn se puede esperar que no haya solubilidad total al estado sólido? ¿Por qué esto sí es posible en un sistema binario Cu-Ni? Ver Reglas de Hume-Rothery y estructuras cristalinas de los elementos.
 12. Considere un cristal cuya temperatura es aumentada desde $0,90 T_f[K]$ a $0,91T_f[K]$. ¿Cómo cambia C_v y por qué? Además, otra pregunta: explique con dibujos el mecanismo atómico de ese cambio. ¿Qué ocurre con C_v y porqué si se pasa desde $0,30 T_f [K]$ a $0,31 T_f [K]$.
 13. Cuando se consideran muchos metales puros, se constata que (E_v+E^*) crece al aumentar T_f . ¿Cómo se justifica físicamente tal comportamiento?
 14. Cuando se consideran muchos metales puros, se constata que $(E_v+E^*) [eV] \approx (1/600) [eV/K]*T_f[K]$. Reemplace la expresión anterior en la ecuación exponencial para $R_a(T)$, y exprese el exponente de esa ecuación en términos de la variable θ . Interprete ese resultado.
 15. ¿Por qué al aumentar la temperatura T, C_v^* aumenta? ¿Por qué la concentración de vacancias o bordes de grano al equilibrio no debiese aumentar al subir la temperatura?
 16. Dibuje un cristal 2D con 1 vacancia en su interior y unos 16 átomos o más. Con el apoyo de tal dibujo explique cómo en ese cristal es posible que se forme una segunda vacancia. En otras palabras, suponga que el EQ establece que cristal que debe formar una vacancia

- adicional, ¿cómo hace el cristal para cumplir? Se está preguntando por el mecanismo. Además, ¿bajo qué condiciones el cristal podría no poder cumplir lo indicado por el EQ?
17. ¿Por qué la difusión atómica depende del número de coordinación del respectivo cristal?
 18. ¿Cuáles son las ventajas de la utilización del concepto de temperatura homóloga? Mencione ejemplos. ¿Cuál es la fundamentación física de este concepto?.
 19. En el contexto de la difusión atómica por vacancias, interprete el significado de la probabilidad p dada por la estadística de Boltzmann.
 20. Considere un Santiago no congestionado donde los N habitantes solo se mueven en taxi, con un pasajero por taxi; además, estos n taxis andan siempre ocupados. En promedio, ¿cuál es la velocidad de los santiaguinos que en un momento dado están a bordo de los n taxis?, ¿cuál es la velocidad promedio de los santiaguinos que en un momento dado no están a bordo de un taxi? Finalmente, ¿cuál es la velocidad promedio de todos los santiaguinos en función de la velocidad promedio de los taxis?
 21. Desarrolle la argumentación que permite llegar a: $N_R a = n R v$.
-
22. ¿Cuál es la argumentación para considerar diagramas binarios sin hacer explícita la presión, una variable intensiva? Cite un ejemplo como validación de su argumentación.
 23. Se tiene una aleación Pb-Sn hipereutéctica. Describa, con todas la herramientas disponibles, qué pasa en esta aleación al pasar, bajo condiciones de equilibrio, desde $T_e + \epsilon$ a $T_e - \epsilon$.
 24. Considere 100 g de una aleación Pb-20%Sn. Bajo condiciones de equilibrio y a $T = T_e - \epsilon$, Calcule cuántos g se tendrán de fase primaria Haga explícito su procedimiento.
 25. Considere 100 g de una aleación Pb-20%Sn. Bajo condiciones de equilibrio y a $T = T_e - \epsilon$, ¿cuántos g se tendrán de fase primaria? Sea explícito en su procedimiento de cálculo.
 26. Considere el diagrama de equilibrio Pb-Sn. Defina la transformación eutéctica pertinente. (Cuide que su definición sea completa).
 27. Se tiene una aleación Pb-Sn hipereutéctica. Describa, con todas la herramientas disponibles, qué pasa en esta aleación al pasar, bajo condiciones de equilibrio, desde $T_e + \epsilon$ a $T_e - \epsilon$.
 28. Represente diagramas de enfriamiento continuo asociados a cada uno de los puntos singulares del diagrama Cu-Ni. Ídem para el sistema Pb-Sn.
 29. ¿Cuál es el mecanismo de formación de la perlita en una aleación eutéctica?
 30. Considere una aleación hipoeutéctica y otra hipereutéctica de un sistema binario. Deduzca la composición de la fase L a $T_e - \epsilon$ en cada caso.
 31. En una aleación Pb-Sn hipoeutéctica enfriada bajo condiciones de equilibrio hasta la temperatura ambiente, cómo distinguiría la fase alfa proeutéctica (o primaria) de la fase alfa eutéctica. ¿Podría hacerlo por difracción de R-X y por qué?
 32. Considere el diagrama de enfriamiento continuo de una aleación Fe-1,0%p.C, la cual es enfriada desde los 1.500 °C hasta la temperatura ambiente. Explique (físicamente) los cambios de pendiente de la curva de enfriamiento continuo correspondiente.
 33. Revise los múltiples problemas conceptuales y de cálculo que están en los apuntes del curso.