

P1) Velocidad de Reacción $\sim v = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

$\frac{1}{t} = \text{Vel. de Rxn } \left(\frac{1}{s}\right)$
 $\uparrow$ Factor de frecuencia $\left(\frac{1}{s}\right)$
 $\uparrow$ Energía de Activación $\left(\frac{J}{mol} \text{ o } \frac{cal}{mol}\right)$
 $\uparrow$ Temperatura del proceso (Kelvin!!)

a) $t_1 = 515s \rightarrow T_1 = 600^\circ C = 873 K$

$t_2 = 15 \text{ min} = 900s \rightarrow T_2 = 290 K = 563 K$

$t_3 = ? \rightarrow T_3 = 50^\circ C = 323 K$

i) $\frac{1}{t_1} = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right)$ ii) $\frac{1}{t_2} = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right)$

$\left. \begin{array}{l} \text{(i)} \\ \text{(ii)} \end{array} \right\} \frac{t_2}{t_1} = \exp\left(\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$

$\Rightarrow Q = \frac{R \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8,314 \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right] \cdot \ln\left(\frac{900}{5}\right)}{\left(\frac{1}{563} - \frac{1}{873}\right) [K]} = 68,452 \frac{KJ}{mol} *$

* Reemplazando en (i)

$A = \frac{1}{t_1} \exp\left(\frac{Q}{RT_1}\right) = 2493,998 \left[\frac{1}{s}\right]$

* Para $T = 323 K$

$t_3 = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{Q}{RT_3}\right) = \frac{1}{2493,998} [s] \cdot \exp\left(\frac{68452 \frac{KJ}{mol}}{8,314 \left[\frac{J}{mol \cdot K}\right] \cdot 323 [K]}\right)$

$\therefore t_3 = 4,71 \cdot 10^7 [s] = 545,56 \text{ días}$

b) i) $v_1 = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right)$ ii) $v_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right)$

$\left. \begin{array}{l} \text{(i)} \\ \text{(ii)} \end{array} \right\} \frac{v_2}{v_1} = \exp\left(\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$

$t_1 = 30 \text{ hr} = 1800 \text{ min} = 108000 s$

$t_2 = 3 \text{ min}$

$T_1 = 150^\circ C = 423 K$

$T_2 = 260^\circ C = 533 K$

* En ii)

$A = \frac{1}{t_1} \exp\left(\frac{Q}{RT_1}\right) = 2,679 \cdot 10^8 \frac{1}{s}$

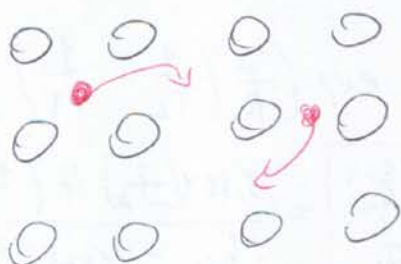
* Para 180°C (453K) →

Luego $\sim t_* = \frac{1}{A} \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT_*}\right)$

Para 493K (220°C) $\rightarrow t = 1324,55 [s]$
(22 min)

P21

a) Difusión Intersticial: Difusión de átomos por entre los intersticios de la red cristalina



Difusión por Vacancias: Difusión de átomos a través de las vacancias de la red cristalina



- $R_{sol} \approx R_{matriz} \Rightarrow$ Difusión por vacancia (tamaño le impide moverse en intersticios)
- $R_{sol} < R_{matriz} \Rightarrow$ Ambas, pero prefiere intersticial (Hay más intersticios que vacancias)

b) 1º Ley de Fick

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$\frac{\Delta t}{m^2 \cdot s}$ ó $\frac{kg}{m^2 \cdot s}$ ó $\frac{mol}{m^2 \cdot s}$

$\frac{\Delta t}{m^3}$ ó $\frac{\Delta x}{m^3}$ ó $\frac{mol}{m^3}$

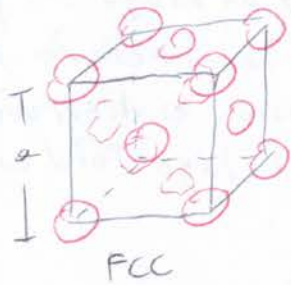
Señala contrario al gradiente (Difusión desde mayor a menor concentración)

• Variación de D vs T

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

constante de difusión

* Los porcentajes no representan concentración, por lo que se necesita convertirlos a concentración atómica ($\frac{\text{át}}{\text{m}^3}$)



En celda FCC hay 4 át, luego

$$C_{Cu} = \frac{4 \text{ át}}{a^3 [\text{m}^3]} = \frac{4 \text{ át}}{(0,3615 \cdot 10^{-9})^3 [\text{m}^3]} = 8,467 \cdot 10^{28} \left[\frac{\text{át}}{\text{m}^3} \right]$$

* En la superficie hay 0,19% át de Cu, mientras que a 1,2 mm hay 0,18% át de Cu

$$\hookrightarrow C_1 = C_{Cu} \cdot 0,19\%$$

$$\wedge C_2 = C_{Cu} \cdot 0,18\%$$

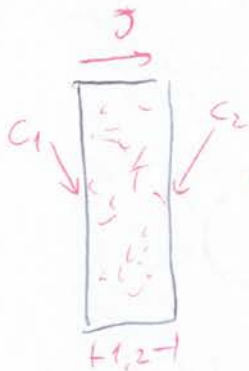
$$C_1 = 1,609 \cdot 10^{26} \frac{\text{át}}{\text{m}^3}$$

$$\wedge C_2 = 1,524 \cdot 10^{26} \frac{\text{át}}{\text{m}^3}$$

* Calculando D

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = 0,15 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \cdot \exp\left(\frac{-135400 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 773 [\text{K}]} \right)$$

$$\therefore D = 1,062 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

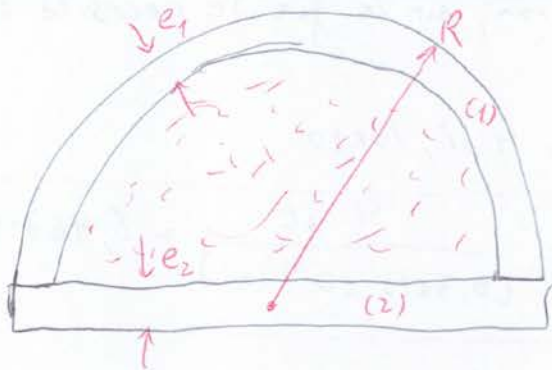


$$\sim J = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$$\Rightarrow J = -1,062 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \cdot \frac{(1,524 - 1,609) \cdot 10^{26} \left[\frac{\text{át}}{\text{m}^3} \right]}{1,2 \cdot 10^{-3} [\text{m}]}$$

$$\therefore J = 7,523 \cdot 10^{25} \frac{\text{át}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

c)



* Existe un flujo (1) que sale por el casquete esférico y un flujo (2) que sale por la tapa (son diferentes ya que el coef. de difusión es diferente en ambas cosas). El flujo total es la suma de ambas

$$i) J_1 = -D_1 \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{M}{A_1 \cdot t} \Rightarrow \left(\frac{M}{t} \right)_1 = -D_1 A_1 \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$$\hookrightarrow \Delta x = e_1; \Delta C = 0 - C = -C; A = 2\pi(R - e_1)^2$$

$$\therefore \left(\frac{M}{t} \right)_1 = \frac{2\pi D_1 C (R - e_1)^2}{e_1}$$

$$J_2 = -D_2 \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{M}{A_2 \cdot t} \Rightarrow \left(\frac{M}{t} \right)_2 = -D_2 A_2 \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad \begin{array}{l} \Delta x = e_2 \\ A = \pi(R - e_1)^2 \end{array}$$

$$\therefore \left(\frac{M}{t} \right)_2 = \frac{\pi D_2 C (R - e_1)^2}{e_2}$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{M}{t} \right)_{\text{total}} = \left(\frac{M}{t} \right)_1 + \left(\frac{M}{t} \right)_2$$

$$\therefore \left(\frac{M}{t} \right)_{\text{total}} = \pi C (R - e_1)^2 \left(\frac{2D_1}{e_1} + \frac{D_2}{e_2} \right)$$

ii) Calculamos la masa total de H₂ al interior. Luego, no debe perderse más del 1% de ese valor por hora:

$$\Rightarrow M_H = C \cdot V = C \cdot \frac{2}{3} \pi (R - e_1)^3 \Rightarrow 1\% \frac{M_H}{\text{hr}} = 0,01 \cdot \frac{2}{3} \pi (R - e_1)^3 \cdot \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ s}}$$

$$\therefore \left(\frac{M}{t} \right)_{\text{total}} \leq 1,852 \cdot 10^{-6} \pi (R - e_1)^3 C = 1,852 \cdot 10^{-6} \pi (R - e_1)^3 C$$

* Desde 1)

$$\cancel{\pi} \cancel{(R-e_1)} \left(\frac{2D_1}{e_1} + \frac{D_2}{e_2} \right) \leq 1,852 \cdot 10^{-6} \pi (R-e_1)^3 \cdot \cancel{e}$$

$$\frac{2D_1}{e_1} + \frac{D_2}{e_2} \leq 1,852 \cdot 10^{-6} (R-e_1)$$

$$\therefore e_2 \geq \frac{D_2}{1,852 \cdot 10^{-6} (R-e_1) - \frac{2D_1}{e_1}}$$

* Para $T = 500^\circ\text{C} = 773\text{K}$

$$D_1 = 2,9 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(\frac{-22100 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 773\text{K}}\right) = 9,31 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

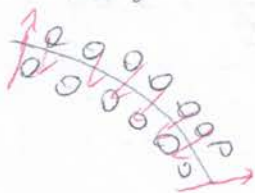
$$D_2 = 4,76 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \exp\left(\frac{-39400 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 773\text{K}}\right) = 1,035 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\therefore e_2 \geq 5,676 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$e_2 \geq 0,5676 \text{ mm}$$

P31

a) Difusión Rápida en borde de grano: Difusión atómica entre un grano y otro. Los átomos se mueven de lugar para adoptar la orientación cristalográfica del grano adyacente



Consecuencias: Movimiento de borde de grano
 ↳ Crecimiento del tamaño de grano

↳ Disminuye el Límite de fluencia
 (Por Hall-Petch)

↳ ¿si son impurezas? ⇒ Las impurezas en los bordes de grano, impidiendo que estos se muevan. Por lo tanto, las props. mecánicas se conservan!!

b) 2ª Ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \longrightarrow \frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

Profundidad

Conc. inicial

Conc. a una profundidad x

Tiempo

• Como $\operatorname{erf}(y) \approx y$, despejamos t

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \longrightarrow \sqrt{Dt} = \frac{x}{2} \left(\frac{C_s - C_0}{C_s - C_x} \right)$$

$$\therefore t = \frac{x^2}{4D} \left(\frac{C_s - C_0}{C_s - C_x} \right)^2$$

$$= \frac{(0,55 \cdot 10^{-3})^2 [\text{m}^2]}{4 \cdot 1,28 \cdot 10^{-11} [\frac{\text{m}^2}{\text{s}}]} \left(\frac{0,9 - 0,2}{0,9 - 0,4} \right)^2$$

$$\therefore t = 11580 [\text{s}] = 193 [\text{min}]$$

$$c) \frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \frac{0,08 - 0,049}{0,08 - 0,001} = 0,392 = \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

• Como $\operatorname{erf}(y) < 0,5 \Rightarrow \operatorname{erf}(y) \approx y$

$$\Rightarrow \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0,392 \longrightarrow D = \left(\frac{x}{2 \cdot 0,392} \right)^2 \cdot \frac{1}{t} = 5,65 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

• Dependencia $D \propto T$

$$D = D_0 \cdot \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \longrightarrow \ln \left(\frac{D}{D_0} \right) = -\frac{Q}{RT}$$

$$\therefore T = \frac{-Q}{R \cdot \ln \left(\frac{D}{D_0} \right)} = \frac{-18300 [\frac{\text{cal}}{\text{mol}}]}{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \left(\frac{5,65 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}}{0,0047 \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} \right)}$$

$$\therefore T = 812,96 \text{ K} = 539,96^\circ \text{C}$$