

Materiales II

04_07_01.mcd

Determinar la recta que mejor representa los puntos correspondientes al coeficiente de difusión (autodifusión) de átomos de plata en el metal plata sólido, el parámetro preexponencial y la energía de activación, sabiendo que para las siguientes temperaturas (en °C) se obtienen los siguientes valores de la difusividad (en m²/s)



$$T = \begin{pmatrix} 400.000 \\ 500.000 \\ 600.000 \\ 700.000 \\ 800.000 \\ 900.000 \\ 1000.000 \\ 1100.000 \end{pmatrix} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$D = \begin{pmatrix} 6.000 \times 10^{-20} \\ 8.000 \times 10^{-18} \\ 4.000 \times 10^{-16} \\ 8.000 \times 10^{-15} \\ 4.000 \times 10^{-14} \\ 5.000 \times 10^{-13} \\ 8.000 \times 10^{-13} \\ 6.000 \times 10^{-12} \end{pmatrix} \text{ m}^2/\text{s}$$

Solución: puesto que la dependencia de D con la temperatura sigue una ley de Arrhenius, la dependencia será lineal (dentro del error experimental) entre el inverso de la temperatura absoluta y el logaritmo de la difusividad: $D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad R = 8.314 \text{ J/molK}$$

Los parámetros de la regresión ($y=a+bx$) serán entonces: $a = \ln D_0$ $b = \frac{-Q}{R}$

$$T_i = T_i + 273$$

$$x_i = \frac{1}{T_i} \quad y_i = \ln(D_i)$$

$$x = \begin{pmatrix} 1.4859 \times 10^{-3} \\ 1.2937 \times 10^{-3} \\ 1.1455 \times 10^{-3} \\ 1.0277 \times 10^{-3} \\ 9.3197 \times 10^{-4} \\ 8.5251 \times 10^{-4} \\ 7.8555 \times 10^{-4} \\ 7.2833 \times 10^{-4} \end{pmatrix} \quad y = \begin{pmatrix} -44.260 \\ -39.367 \\ -35.455 \\ -32.459 \\ -30.850 \\ -28.324 \\ -27.854 \\ -25.839 \end{pmatrix}$$

$$S_x = \sum_i x_i \quad S_x = 0.008 \quad S_y = \sum_i y_i \quad S_y = -264.409$$

$$t_i = x_i - \frac{S_x}{N} \quad Stt = \sum_i (t_i)^2 \quad Stt = 4.825 \times 10^{-7}$$

$$b = \frac{1}{\text{Stt}} \left(\sum_i t_i \cdot y_i \right)$$

$$b = -23946$$

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{1}{\text{Stt}}}$$

$$\sigma_b = 1439.565$$

$$a = \frac{1}{N} (S_y - b \cdot S_x)$$

$$a = -8.354$$

$$\sigma_a = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \right) \cdot \left[1 + \frac{(S_x)^2}{N \cdot \text{Stt}} \right]}$$

$$\sigma_a = 1.526$$

A la vista de la incertidumbre (desviación típica) calculada, los parámetros de regresión son:

$$a = -8 \pm 1.5$$

$$b = -24000 \pm 1400$$

Y por tanto:

$$D_0 = \exp(a)$$

$$Q = -b \cdot R$$

$$D_0 = 2.355 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q = 199085 \text{ J/mol}$$

El intervalo de confianza (que es centrado, simétrico al hacer la correlación en $1/T$ y $\ln D$) se transforma en los siguientes intervalos no centrados para el factor preexponencial y para la energía de activación:

$$\exp(a + \sigma_a) = 1.084 \times 10^{-3}$$

$$-R \cdot (b + \sigma_b) = 187116$$

<- extremo superior

$$\exp(a) = 2.355 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$-R \cdot b = 199085 \text{ J/mol}$$

$$\exp(a - \sigma_a) = 5.119 \times 10^{-5}$$

$$-R \cdot (b - \sigma_b) = 211054$$

<- extremo inferior

Esta estimación del intervalo de confianza transformando el intervalo centrado de la correlación lineal de las variables transformadas no es rigurosa. Lo correcto, si la dependencia física real es una ley de Arrhenius, por tanto no lineal, es obtener D_0 y Q de una regresión no lineal (p.ej. usando el método de Marquardt) junto con una estimación de sus incertidumbres. Pese a ello, es muy frecuente en la práctica transformar dependencias entre variables con el fin de poder llevar a cabo una regresión lineal lo más simple posible.

La calidad del ajuste se puede juzgar cualitativamente comparando los valores experimentales y predichos por la correlación (linealizada tomando logaritmos, en el gráfico de la izquierda) y entre D y T sin linealizar (exponencial, gráfico de la derecha).

