

**TERMODINAMICA DE LOS CRISTALES,
LAS ESTRUCTURAS SIGNIFICANTES DE
LOS LIQUIDOS Y LA FUSION**

**TESIS QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE QUIMICO**

Presenta:

MA. CRISTINA PEREZ HOLDER

FACULTAD DE QUIMICA

U. N. A. M.

1966



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A MIS PADRES

con cariño, admiración y gratitud.

**A mi hermana
R O S A
con cariño**

Agradezco la dirección de este trabajo
al Ing. Quím. JAIME KELLER T.
así como su valiosa colaboración.

I N D I C E

	PAG.
I.- INTRODUCCION.....	1
II.- ESTADO SOLIDO.....	3
1.- Termodinámica de los cristales.....	5
a) Modelo Clásico.....	5
b) Modelo de Einstein.....	6
c) Teoría de la Vibración de la malla - de Born y Von Kármán.....	7
d) Modelo de Debye.....	8
e) Modelo de Born.....	9
2.- Fuerzas Intermoleculares. Potenciales..	10
a) Potencial de Morse.....	11
b) Potencial de Lennard-Jones.....	11
c) Potencial de Buckingham.....	12
III.- TRATAMIENTO DE ORDEN-DESORDEN EN SOLIDOS SIM- PLES.....	13
1.- Tratamiento a partir de un parámetro de orden macroscópico.....	18
2.- Tratamiento a partir de un parámetro de orden microscópico.....	20
3.- Tratamiento a partir de un parámetro de orden microscópico en función de varia- bles molares.....	21
IV.- ESTADO LIQUIDO.....	26
1.- La Teoría de las estructuras significan- tes de los líquidos.....	27
V.- FUSION.....	30
VI.- CALCULOS.....	43
VII.- CONCLUSIONES.....	47
VIII.- BIBLIOGRAFIA.....	53

CAPITULO I

INTRODUCCION

La energía de un cuerpo rígido es una función de la temperatura, el volumen y las seis componentes homogéneas de la deformación. El objeto de esta tesis es el de encontrar una función de reparto para un sólido simple, que pueda describir al líquido después de la fusión. Es necesario formular una función de reparto para el sólido que nos permita describir la fusión con base en los cambios energéticos que se llevan a cabo durante este proceso, es por tanto importante evaluar la energía libre en función de los cambios de temperatura y volumen cerca del punto de fusión y dar una función de reparto para el sólido que tome en cuenta la variación de las frecuencias de vibración con el volumen.

La función de reparto aquí propuesta, nos da, después de la fusión, la función de reparto para un líquido simple propuesta por Eyring et al (1), en la teoría de las estructuras significantes de los líquidos, en la que el líquido se concibe como un sistema compuesto de moléculas, parte de las cuales se comportan con propiedades solidlike y otra parte con propiedades gaslike. Se conserva esta nomenclatura, debido a que da una visión clara de los fenómenos que se llevan a cabo en el seno del líquido (solidlike como en el estado sólido, gaslike como en el estado gaseoso).

Se propone un parámetro de orden microscópico en función -

de variables molares, lo que permite aplicarlo a fenómenos cooperativos y calcularlo a partir de valores experimentales. Este parámetro de orden microscópico se determina mediante el cálculo de la energía necesaria para promover a una molécula de un sitio de orden a uno de desorden dentro de la malla, tomando en consideración los defectos tipo Frenkel y tipo Schottky.

Se sabe que termodinámicamente, los potenciales químicos - del sólido y del líquido son iguales en el punto de fusión. Con base en este hecho, se deriva una fórmula que permite calcular el exceso de volumen que se introduce en la fusión. Este exceso de volumen es fundamental para que se realice la fusión, su importancia y necesidad se describen.

Los cálculos numéricos se hicieron como ejemplo para el argón que tiene una malla cúbica centrada en las caras, usando el potencial de Lennard-Jones $\left[6-12\right]$, el cálculo de Born (2) para todas las frecuencias de vibración permitidas en el cristal y - los datos experimentales que para el argón se encuentran en la literatura.

CAPITULO II

E S T A D O S O L I D O

La materia existe cuando menos en tres formas de agregación fácilmente reconocibles: sólido, líquido y gas.

Los sólidos son estables a bajas temperaturas y altas presiones, se caracterizan por ser rígidos y tener un volumen definido que se altera despreciablemente por compresión. Desde el punto de vista molecular, los átomos en un sólido se comportan como osciladores alrededor de sus posiciones de equilibrio.

Una característica de muchos sólidos es la de tener un estado cristalino. Una malla por definición es un arreglo de puntos en forma de red, o sea que el entorno de un punto en particular, es el mismo que el de otro punto cualquiera. Es importante distinguir entre malla y estructura cristalina: una estructura cristalina se forma asociando a cada punto de la malla un conjunto unitario o básico de átomos idénticos en composición, arreglo y orientación.

En este trabajo se tratará únicamente con sólidos isotrópicos. Por sólido isotrópico se entiende aquél que tiene sus propiedades (como elasticidad, conductividad térmica, etc.) iguales en todas direcciones.

El Cristal se mantiene unido por fuerzas entre los átomos, moléculas o iones, fuerzas de carácter atractivo o repulsivo --

que mantienen al cristal en un estado de equilibrio, en que cada átomo ocupa una posición definida.

A cualquier temperatura diferente del cero absoluto, la estructura del cristal difiere del concepto de malla cristalina ideal por la aparición de sitios vacantes y de átomos dislocados, que van aumentando a medida que la temperatura aumenta. Cuando un átomo pasa de su posición regular dentro de la malla, a una posición intersticial adyacente, el proceso se ve acompañado de la aparición de un sitio vacante (agujero). Posteriormente otro átomo puede brincar a este sitio vacante, lo que --- equivaldría a considerar que el agujero se traslada dentro de la malla. Habrá una cierta cantidad de energía asociada a estos cambios.

Muchas de las propiedades del cristal se ven directamente afectadas por el grado de orden que impera en él. Por una malla ordenada se entiende un sólido en el cual todos los átomos estarían en el sitio que les corresponde en una malla de Bravais determinada. Por ejemplo para una malla cúbica simple, las moléculas están dispuestas de tal manera, que se puede hacer coincidir, con la posición promedio de cada una de ellas, los vértices de cubos regulares iguales. Una malla desordenada será aquella en la cual un cierto número de moléculas están en promedio fuera del sitio que les corresponde en una malla de Bravais dada.

Un cristal en el cero absoluto se considera perfectamente ordenado y se va desordenando a medida que aumenta la temperatura, hasta una temperatura de transición en la cual desaparece el orden macroscópico, mientras que prevalece cierto grado de

orden microscópico.

Si un cristal a alta temperatura se enfría rápidamente, se obtiene un estado metaestable, en el cual el sistema permanece con el mismo grado de orden que tenía a alta temperatura. Después de un cierto tiempo de relajamiento, se alcanza el grado de orden característico de la temperatura T a la que se encuentra el cristal.

El grado de orden en el cristal puede conocerse experimentalmente, por medio de difracción de rayos X. En principio es posible medir el cambio de entropía en el rearrreglo del cristal calorimétricamente. Otras propiedades como las constantes elásticas, etc., también se verán afectadas por el grado de orden.

1.- Termodinámica de los cristales

a).- Modelo clásico.

La energía de un oscilador armónico de frecuencia W , en una dimensión es:

p = momento lineal, M = masa, q = coordenada.

$$E = \frac{1}{2M} p^2 + \frac{1}{2} MW^2 q^2$$

Para un sistema en equilibrio térmico, el valor promedio de la energía de un oscilador, según la mecánica estadística clásica, está dado por:

$$\bar{E} = \frac{\frac{1}{2M} \int_{-\infty}^{\infty} p^2 e^{-p^2/2MKT} dp}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/2MKT} dp} + \frac{\frac{MW^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} q^2 e^{-(q^2/2KT)MW^2} dq}{\int_{-\infty}^{\infty} q^2 e^{-MW^2 q^2/2KT} dq}$$

Resolviendo las integrales anteriores, nos queda; $E = KT$ ó sea que hay una contribución de $\frac{1}{2} KT$ de la energía cinética y -

$\frac{1}{2} kT$ de la energía potencial para cada grado de libertad a temperatura elevada. Para un cristal que tiene N átomos, cada uno con tres grados de libertad, la energía total será $3NkT$ y por tanto el calor específico a volumen constante es:

$$C_V = (\partial E / \partial T)_V = 3R \approx 6 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$$

Este valor se conoce como el valor de Dulong y Petit y concuerda satisfactoriamente con los valores observados para la capacidad calórica en muchos sólidos, a elevadas temperaturas. No así a bajas temperaturas.

b).- Modelo de Einstein.

Einstein (3) desarrolló un modelo simple para tratar de explicar la tendencia del calor específico de la malla, de alcanzar a bajas temperaturas valores menores que el observado a altas temperaturas.

En este modelo cada átomo se trata como un oscilador independiente que ejecuta un movimiento armónico, alrededor de un punto fijo en el espacio.

La expresión para la energía promedio de un oscilador en la teoría cuántica es diferente que en la teoría clásica:

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \hbar \omega e^{-n \hbar \omega / kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \hbar \omega / kT}} = \frac{\hbar \omega \left(\frac{-\hbar \omega / kT}{e^{-\hbar \omega / kT} + 2e^{-2\hbar \omega / kT} + \dots} \right)}{\left(1 + e^{-\hbar \omega / kT} + e^{-2\hbar \omega / kT} + \dots \right)}$$

rearrreglando se tiene:

$$\bar{E} = \frac{\hbar \omega}{\left(e^{\hbar \omega / kT} - 1 \right)}$$

A altas temperaturas ($kT \gg \hbar \omega$) y por tanto.

$$\left(e^{\hbar\omega/kT} - 1 \right) \approx \frac{\hbar\omega}{kT}, \quad \bar{E} = kT$$

O sea que a altas temperaturas, el valor de la energía promedio obtenido usando la teoría clásica y el obtenido usando la teoría cuántica concuerdan. A bajas temperaturas ($kT \ll \hbar\omega$) y $e^{\hbar\omega/kT} \gg 1$ por tanto:

$$\bar{E} = \hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT}$$

Cuando $T \rightarrow 0$, el calor específico tiende a cero según:

$$C_V = 3Nk (\hbar\omega/kT)^2 e^{-\hbar\omega/kT}$$

El modelo de Einstein concuerda satisfactoriamente con los valores observados para el calor específico, si se escoge un valor de ω adecuado, el mismo para todos los N átomos del sólido.

c).- Teoría de la Vibración de la malla de Born y Von Kármán.

En esta teoría no se considera cada átomo como una unidad independiente en la vibración, sino a la malla como un todo.

Para poder calcular el calor específico de un sólido, en esta teoría, es necesario conocer la distribución de frecuencias de los modos normales de vibración o sea el número de estados $(c(\omega)d\omega)$ por unidad de intervalo de frecuencias. La energía de la malla estará dada por:

$$\bar{E} = \int \frac{\hbar\omega c(\omega) d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Esta teoría es difícil de aplicar a cristales reales, porque aún conociendo todas las constantes de fuerza, sería difícil de calcular el espectro de frecuencias, además resulta tedioso calcular la energía interna en función de la temperatura

para una forma general de distribución de frecuencias. Sin embargo esta teoría concuerda satisfactoriamente con los resultados experimentales.

d).- Modelo de Debye.

La aproximación de Debye (5) consiste en reemplazar el espectro real de distribución de frecuencias por un espectro acústico en que el sólido se trata como homogéneo, excepto que el número total de ondas elásticas independientes tiene un máximo que concuerda con el número de grados de libertad de los N átomos del cristal.

La energía de cada modo de vibración está cuantizada, -- $E_k = n_k \hbar \omega_k$ donde n_k es un entero. En este modelo se relacionan la frecuencia y la constante de fuerza por medio de las ecuaciones de movimiento del cristal macroscópico. El número de vibraciones puede darse en función de la frecuencia ω siempre que ésta sea menor de un cierto valor $\omega_{\max}$. Finalmente la energía interna total del sistema puede calcularse tomando la suma de las -- energías de equilibrio de cada oscilador individual:

$$E = \sum_k n_k \hbar \omega_k = \int_0^{\omega_{\max}} \bar{n}(\omega) \hbar \omega c(\omega) d\omega$$

Donde $c(\omega)$ es la función de distribución de frecuencia, -- $\bar{n}(\omega)$ es el valor promedio del número de cuantos de frecuencia ω a la temperatura T . Esta aproximación de la forma correcta de la curva de distribución de frecuencias a bajas temperaturas y predice correctamente que no hay vibración después de un cierto límite de frecuencia.

para una forma general de distribución de frecuencias. Sin embargo esta teoría concuerda satisfactoriamente con los resultados experimentales.

d).- Modelo de Debye.

La aproximación de Debye (5) consiste en reemplazar el espectro real de distribución de frecuencias por un espectro acústico en que el sólido se trata como homogéneo, excepto que el número total de ondas elásticas independientes tiene un máximo que concuerda con el número de grados de libertad de los N átomos del cristal.

La energía de cada modo de vibración está cuantizada, -- $E_k = n_k \hbar \omega_k$ donde n_k es un entero. En este modelo se relacionan la frecuencia y la constante de fuerza por medio de las ecuaciones de movimiento del cristal macroscópico. El número de vibraciones puede darse en función de la frecuencia ω siempre que ésta sea menor de un cierto valor $\omega_{\max}$. Finalmente la energía interna total del sistema puede calcularse tomando la suma de las -- energías de equilibrio de cada oscilador individual:

$$E = \sum_k n_k \hbar \omega_k = \int_0^{\omega_{\max}} \bar{n}(\omega) \hbar \omega c(\omega) d\omega$$

Donde $c(\omega)$ es la función de distribución de frecuencia, -- $\bar{n}(\omega)$ es el valor promedio del número de cuantos de frecuencia ω a la temperatura T . Esta aproximación da la forma correcta de la curva de distribución de frecuencias a bajas temperaturas y predice correctamente que no hay vibración después de un cierto límite de frecuencia.

e).- Modelo de Born (2).

Este modelo es el complemento lógico de la teoría de Born y Von Kármán. Como primera aproximación se considera el movimiento térmico como armónico.

Para vibraciones armónicas la expresión de la energía libre de la malla es:

$$A = - \Phi_0 + 3NKT \log \hbar \bar{\omega} / kT$$

Donde Φ_0 es la energía potencial y $\bar{\omega}$ la frecuencia (para - 2 π seg.) para una ley de fuerza lineal, tomando el promedio sobre las fases de las ondas.

$$\log \bar{\omega} = \frac{1}{6} \log |(x, y)| + \frac{1}{2} \log \mu$$

μ es la masa reducida de la partícula. Resolver el determinante $|(x, y)|$ es simple en principio, pero en la práctica es muy laborioso y lleva a integrales formidables. Se usa entonces la siguiente aproximación.

Los átomos en el cristal tienen una cierta energía potencial $\phi(r)$ que puede expresarse como una serie de potencias en $1/r$ (donde r es la distancia entre los átomos).

Esta energía potencial tendrá un mínimo para $r=r_0$, que corresponde a la posición de equilibrio. Cuando un átomo sale de su posición regular dentro de la malla, se ve sometido a una fuerza que será proporcional al desplazamiento. Bajo la acción de dicha fuerza el átomo vibra. La frecuencia de la vibración puede calcularse conociendo la variación de la energía potencial en función de la distancia.

$$\ln \frac{\hbar \bar{\omega}}{kT} = \frac{1}{2} \ln D^2 \phi(r) - \ln T + \ln a + \ln c^1$$

$$D = \frac{1}{r} \frac{d}{dr}$$

$$C^1 = \frac{2^5 / 2 \hbar I_0^{1/2}}{k v^{1/2}}$$

Ya que $F = ka$ y $k = \frac{d^2}{dr^2} \phi(r)$. En general no se necesita el valor de I_0 , pero en el caso de usarse como en el presente - trabajo, puede calcularse a partir de la temperatura característica de Einstein para una temperatura dada:

$$(1 - e^{-\Theta/T})^{-1} = kT/\hbar \bar{\omega}$$

Ya que el valor de la frecuencia obtenido por este método - y el obtenido con la teoría de Einstein debe ser aproximadamente el mismo a altas temperaturas.

La teoría de Born da resultados que concuerdan satisfactoriamente con los resultados experimentales a temperaturas suficientemente altas. Permite calcular la variación de la frecuencia en función del volumen, por tanto de la temperatura, y provee un método sencillo para dicho cálculo. En este caso es importante para poder considerar fenómenos cooperativos, tomando el volumen como variable independiente.

2.- Fuerzas Intermoleculares. Potenciales

Para desarrollar cualquier modelo del estado sólido es necesario conocer los tipos de interacción entre los átomos, moléculas o iones. Las fuerzas intermoleculares pueden dividirse arbitrariamente en dos tipos: fuerzas de corto alcance y fuerzas de largo alcance. Las primeras se llaman comúnmente fuerzas de valencia o fuerzas químicas y aparecen cuando los átomos están a una distancia tal, que sus nubes electrónicas se superponen. La contribución de este tipo de fuerzas al potencial -

asociado varía exponencialmente con la distancia. La contribución de las fuerzas de largo alcance en el potencial varía como la inversa de una potencia de la distancia intermolecular.

a).- Potencial de Morse.

Morse desarrolló una ecuación empírica que constituye una aproximación útil para describir la variación de la energía potencial en función de la distancia:

$$\phi = u (e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)})$$

Donde u es la energía de disociación, r_0 es la distancia interatómica en el cero absoluto, a es una constante. El primer término en la ecuación anterior representa la parte repulsiva de la energía potencial mientras que el término negativo representa la parte atractiva.

El potencial de Morse no tiene una justificación teórica directa pero da una aproximación satisfactoria.

b).- Potencial de Lennard-Jones.

$$\phi = u \frac{mn}{n-m} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{1}{m} \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right]$$

En este trabajo se usa una forma especial de este potencial:

$$\phi = 12u \left[\frac{1}{12} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \frac{1}{6} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Que frecuentemente se conoce como el potencial de Lennard-Jones $[6-12]$.

Para $r \gg r_0$, el término de atracción es el dominante y las moléculas se atraen unas a otras con una fuerza proporcional a la inversa de la sexta potencia de la distancia que las separa.

Este término de atracción así propuesto nos da una buena descripción de la interacción dipolo inducido-dipolo inducido. Para $r \ll r_0$, el término de repulsión es el dominante y las moléculas se repelen con una fuerza proporcional a la inversa de la doceava potencia de la distancia que las separa. Los exponentes del término de atracción y del de repulsión escogidos dan resultados muy satisfactorios para gases nobles. Para otras substancias parecen ser mas deseables otros valores.

El potencial de Lennard-Jones es útil para moléculas esféricas no polares.

c).- Potencial de Buckingham,

$$U(r) = b \exp(-ar) - c r^{-6} - c' r^{-8}$$

Este potencial da una descripción más realista que el potencial de Lennard-Jones pero es más difícil de calcular. Los parámetros que aparecen en este potencial incluyen las interacciones dipolo inducido-dipolo inducido y dipolo inducido-tetrapolo inducido y la contribución de las fuerzas de repulsión aparece como un término exponencial.

CAPITULO III

TRATAMIENTO DE ORDEN-DESORDEN EN

SOLIDOS SIMPLES

El tratamiento básico de un cuerpo sólido supone que sus átomos tiene una posición promedio alrededor de la cual oscilan y el conjunto de esas posiciones promedio determina una malla - con ciertas características espaciales.

El estudio básico de un sólido desde el punto de vista energético comprenderá:

- 1).- La determinación de la energía potencial que lo mantiene unido y
- 2).- El cálculo de la energía de vibración.

Generalmente se desprecia la energía debida a los fenómenos de superficie.

Una definición útil para el estudio de los sólidos debe incluir el concepto de la energía necesaria para promover una molécula de un sitio de orden a uno de desorden, consecuentemente la energía de la malla debe calcularse en función del grado de desorden.

Este tratamiento energético de la malla no se ha llevado a cabo para sólidos simples (6,7,8). Cuando en una malla un cierto número de átomos pasa a un sitio de desorden la energía potencial que mantiene unida a la malla disminuye (aumenta), lo ----

cual corresponderá a una expansión de la misma (contracción en el caso de que aumentará la energía potencial, lo cual puede suceder en el caso de sólidos no simples, pero nunca en el caso de sólidos simples).

Una manera de considerar el efecto del desorden será analizar la variación en la energía potencial y de ahí deducir el -- cambio en el volumen del sólido, lo que permite tener todas las ecuaciones en función del volumen como variable independiente.

Se trata de encontrar la forma explícita de la función:

$$A = \Phi - \phi - TS = -\phi(a_1, a_2, \dots, a_6, V, D, T) \\ + \Phi(a_1, a_2, \dots, a_6, V, D, T) - S(D)T$$

Donde:

ϕ = energía potencial de la malla.

Φ = energía acústica de la malla

$a_1, \dots, a_6$ = seis componentes homogéneas de la deformación

V = volumen

T = temperatura

D = grado de orden

S = aumento de entropía debida al desorden

El grado de orden D dependerá solo de la temperatura si se toma un sólido perfectamente ordenado en el cero absoluto y se calienta hasta la temperatura T , pero dependerá de la historia previa en cualquier otro caso, por lo tanto hay que tomarlo como variable independiente.

Se pueden definir tres tipos de parámetros que nos midan el grado de orden:

s = parámetro de orden macroscópico.

σ = parámetro de orden microscópico.

σ = parámetro de orden microscópico en --
función de variables molares.

El orden macroscópico (practicamente es solo una abstracción) define al orden en función de las posiciones de las moléculas con respecto a la malla de Bravais correspondiente al sólido en cuestión.

El orden microscópico toma en cuenta los vecinos a una molécula dada para concluir si su entorno inmediato se puede considerar ordenado o no.

En el tercer caso se define el grado de orden en el entorno inmediato de una molécula a partir de variables molares lo cual permite el uso de resultados experimentales directamente.

La teoría se basa en un modelo de dos mallas en el cual se supone que además de la malla misma considerada se tiene una segunda malla equivalente entrelazada con la primera, de tal manera que, todos los primeros vecinos de la malla base son puntos de la segunda malla y viceversa. En nuestro caso, como --- ejemplo, la malla cúbica centrada en las caras tiene entrelazada una segunda malla cúbica centrada en las caras, que llamaremos los sitios de desorden, siendo el conjunto de las dos mallas una malla cúbica simple con la mitad de los sitios ocupados y arista igual a la mitad de la arista de la malla centrada en las caras.

Para separar una molécula de la malla se necesita solo la mitad de la energía con que está unida a sus vecinos, ya que --

cada unión pertenece a dos moléculas, o sea que la energía de sublimación de una molécula es solo la mitad de la energía con que está unida a sus vecinos. Pero si la molécula no se separa de la malla, sino que pasa a una posición intersticial (defecto tipo Frenkel) y va migrando hasta llegar a la superficie (defecto tipo Schottky), la molécula va a perder solo un determinado número de sus vecinos. Para el caso de la malla cúbica centrada en las caras, el número de vecinos perdidos es de 4 de los 12 que rodean a cada molécula como primeros vecinos, o sea que para promover una molécula de su posición definida dentro de la malla a la superficie, se necesitará una energía igual a $E_g/3N$.

Cuando una molécula pasa dentro de la malla de su posición de orden a una posición promedio de desorden, su energía potencial se altera. La diferencia entre el potencial de la molécula ordenada y el potencial de la molécula en su posición de desorden nos dará una medida de la energía necesaria para hacer esta promoción.

Si llamamos φ_1 al potencial de una molécula en su estado de orden, debido a la interacción de la molécula con sus vecinos y ψ_1 al potencial de una molécula en su estado promedio de desorden tenemos que la energía necesaria para desordenar una molécula es:

$$Z_1 \frac{Z_1}{2} (\varphi_1 - \psi_1)$$

Donde Z_1 es el número de vecinos de grado 1.

Para una malla cúbica centrada en las caras, se ha encontrado que, cuando un átomo que se toma como central y que está a una distancia r de sus vecinos más cercanos pasa a un sitio -

de desorden, el cambio promedio en el potencial es como si el átomo pasara a una distancia $1.13r$ de todos ellos. Para el caso de los segundos vecinos el cambio en el potencial para una molécula ordenada que pasa a un lugar de desorden es despreciable y no se toma en cuenta.

Hacienda los cálculos para el argon que tiene una malla cúbica centrada en las caras y usando el potencial de Lennard-Jones $[6-12]$, se ha encontrado que el cambio en el potencial debido al desorden, es del orden de magnitud de $E_s/3$. La energía de promoción de una molécula de un sitio de orden a uno de desorden puede calcularse como la expansión equivalente de la malla.

Del valor de la energía de promoción a un sitio de desorden se puede considerar que si el fenómeno no fuera cooperativo, el grado de desorden de un sólido cerca del punto de fusión sería como mínimo:

Sólido	RT_m/E_s°	$e^{-E_s/3RT}$	% de moléculas en un <u>si</u> tio de desor <u>den</u> .
Ar	$1.98 \times 83.8 / 1888 = 0.0875$	0.022	2.2
Kr	$1.98 \times 115.9 / 2710 = 0.0842$	0.018	1.8
Xe	$1.98 \times 1613 / 5897 = 0.0820$	0.017	1.7
Rn	$1.98 \times 2822 / 4600 = 0.087$	0.021	2.1

Como se puede apreciar el grado de desorden mínimo es apreciable y se necesita tomarlo en cuenta al calcular los valores energéticos de la malla.

1).- Tratamiento a partir de un parámetro de orden macroscópico.

La energía de la malla perfectamente ordenada es:

$$- \Phi_0 = N \sum_1 \frac{Z_1}{2} \phi_1$$

Donde:

N = número de moléculas del sólido

Z_1 = número de vecinos de grado 1

ϕ_1 = Potencial debido a un vecino de grado 1

Si definimos el parámetro s como la probabilidad de encontrar a una molécula en el lugar que le corresponde, s varía entre 0 y 1 y el grado de orden es $\frac{1}{2}(1 + s)$ y varía entre $\frac{1}{2}$ (desorden) y 1 (orden) la energía de malla será:

$$- \Phi_0 = N \sum_1 \frac{Z_1}{2} \left\{ \frac{1}{2}(1 + s)\phi_1 + \frac{1}{2}(1 - s)\psi_1 \right\} \frac{1}{2}(1 + s)$$

$$+ N \sum_1 \frac{Z_1}{2} \left\{ \frac{1}{2}(1 - s)\phi_1 + \frac{1}{2}(1 + s)\psi_1 \right\} \frac{1}{2}(1 - s)$$

$$- \Phi_0 = N \sum_1 \frac{Z_1}{2} \left\{ \frac{1}{4}(1 + s)^2\phi_1 + \frac{1}{4}(1 - s^2)\psi_1 \right. \\ \left. + \frac{1}{4}(1 - s)^2\phi_1 + \frac{1}{4}(1 - s^2)\psi_1 \right\}$$

$$- \Phi_0 = \frac{N}{8} \sum_1 Z_1 \left\{ (1 + 2s + s^2 + 1 - 2s + s^2)\phi_1 \right. \\ \left. + (1 - s^2 + 1 - s^2)\psi_1 \right\}$$

$$- \Phi_0 = \frac{N}{4} \sum_1 Z_1 \left\{ (1 + s^2)\phi_1 + (1 - s^2)\psi_1 \right\}$$

Además el aumento en el grado de desorden corresponde a un aumento en la entropía. Si llamamos W al número de posibilidades de arreglos distintos de las moléculas.

$$W = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2} (1+s)N \right]! \left[\frac{1}{2} (1-s)N \right]!}$$

Ya que cambiar las moléculas que están en su lugar entre sí, o cambiar las moléculas que no lo están entre sí, no nos da un arreglo distinto. La entropía S debida al grado de desorden s será:

$$S = k \ln W = k \left\{ N(\ln N - 1) - \frac{1}{2}(1+s)N(\ln \frac{1}{2}(1+s)N - 1) - \frac{1}{2}(1-s)N(\ln \frac{1}{2}(1-s)N - 1) \right\}$$

Donde se ha usado la aproximación de Stirling:

$$\ln N! = N[\ln N - 1]$$

Simplificando:

$$-S = R \left[-\ln 2 + \frac{1}{2}(1+s) \ln \frac{1}{2}(1+s) + \frac{1}{2}(1-s) \ln \frac{1}{2}(1-s) \right]$$

Y la energía libre será:

$$A = -\Phi_0 + RT \left[-\ln 2 + \frac{1}{2}(1+s) \ln \frac{1}{2}(1+s) + \frac{1}{2}(1-s) \ln \frac{1}{2}(1-s) \right]$$

Siendo la condición para la máxima estabilidad $A = \text{mínimo}$.

$$\left(\frac{\lambda \Phi_0}{\lambda s} \right)_T = \left(\frac{\lambda \Phi_0}{\lambda s} \right)_T + \frac{1}{2} RT \ln \frac{1+s}{1-s} = 0$$

Expandiendo el segundo término para valores de s cercanos a uno hasta el punto de transición, se tiene:

$$\left(\frac{\lambda \Phi_0}{\lambda s} \right)_T + RT_C s = 0 \quad ; \quad T_C = \frac{\left(\frac{\lambda \Phi_0}{\lambda s} \right)_T}{R s}$$

$$\left(\frac{\lambda \Phi_0}{\lambda s} \right)_T = \frac{N}{2} \sum_1 Z_1 (s\phi_1 - s\psi_1) = \frac{Ns}{2} \sum_1 Z_1 (\phi_1 - \psi_1)$$

$$T_C = \frac{N \sum_1 Z_1 (\phi_1 - \psi_1)}{2R} = \frac{\sum_1 Z_1 (\phi_1 - \psi_1)}{2k}$$

Para el argón:

$$T_c = \frac{E_B}{JR} = \frac{1898.6}{J = 1.98} = 318 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Una alternativa en la manera de definir el parámetro de orden macroscópico es:

$$s = \frac{n - W}{n + W}$$

Donde:

n = número de átomos que están en sus sitios de orden.

W = número de átomos que están en un sitio de desorden.

De donde el tratamiento anterior se desprende inmediatamente.

2).- Tratamiento a partir de un parámetro de orden microscópico.

El parámetro de orden microscópico se puede definir como:

$$\sigma = \frac{-q + q(\text{des})}{-q(\text{max}) + q(\text{des})}$$

Donde: q es la fracción del total de enlace entre primeros vecinos que están a la distancia promedio correspondiente a un átomo en un sitio de orden, $q(\text{des})$ es la fracción del total de enlaces entre primeros vecinos, que corresponde a la distancia promedio de desorden, en el caso del desorden máximo $1.13r$ en nuestro ejemplo de malla cúbica centrada en las caras, y que es $1/2$ y $q(\text{max})$ es la fracción máxima posible de estos enlaces en el caso de orden.

Para el caso de utilizar un parámetro de orden microscópico, tomemos un átomo en particular. La probabilidad de que ese

átomo encuentre un primer vecino en un sitio de ordenes q , la de que lo encuentre en un sitio de desorden $(1-q)$, la relación de las probabilidades será igual al factor de Boltzman $e^{-\Delta E/RT}$

$$(1-q)/q = (1-\sigma)/(1+\sigma) = e^{-\Delta E/RT}$$

Pero $\Delta E/R$ es aproximadamente T_c o sea que:

$$\sigma = (1 - e^{-T_c/T}) / (1 + e^{-T_c/T})$$

Por ejemplo para el argon se vió que $T_c = 318$ °K y por tanto a $T = 83.8$ °K

$$\sigma = (1 - e^{-318/83.8}) / (1 + e^{-318/83.8}) = 0.95$$

Este parámetro de orden microscópico se podría usar para calcular, a su vez, la energía de la malla, pero conviene usar un parámetro que esté en función de variables molares para poder estudiar el fenómeno cooperativo con facilidad.

En cualquier caso considerando solamente la variación de la energía de enlace con los primeros vecinos y la energía de enlace con los segundos vecinos, la energía potencial de la malla es:

$$- \Phi_0 = N \left(\frac{Z_1}{2} \sigma \varphi_1 + \frac{Z_1}{2} (1 - \sigma) \psi_1 + \frac{Z_2}{2} \varphi_2 \right)$$

Z_1 = número de vecinos más cercanos.

Z_2 = número de segundos vecinos.

3).- Tratamiento a partir de un parámetro de orden microscópico en función de variables molares

Se va a introducir ahora un parámetro de orden microscópico expresado como una función de variables molares T , V , y un valor experimental, la energía de sublimación E_s a la temperatura

ra T. (recalculable de la teoría misma como comprobación de lo-correcto de las aproximaciones hechas).

Esta función que se llamará $\mathcal{P}$, significa la disponibilidad de espacio alrededor de una molécula en un sólido o en un estado solidlike. En el cero absoluto, con el sólido en un volumen V_0 , no hay espacio disponible alrededor de una molécula - dada, pero cuando el volumen es $V' > V_0$, a una temperatura mayor, - este aumento de volumen puede permitir que la molécula pase a un sitio de desorden y esto será proporcional al volumen unitario disponible, $(V' - V_0)/V'$. Pero este volumen solo es disponible en la medida en que haya energía para pasar a él.

Si S es la medida en la cual este volumen no es disponible energéticamente, $\mathcal{P} = 1 - \frac{V' - V_0}{V'}$ ($1 - S$) es la probabilidad de que la molécula esté en su lugar.

Si N' es la relación del volumen disponible al volumen de una molécula, la cual llamaremos por brevedad el número de agujeros (internos) en la malla y $N'(u')$ es la energía necesaria - para crear estos agujeros, la energía libre de N' agujeros sin interacción con las N moléculas que ya tiene será:

$$A = Nu' - kT \ln \frac{(N + N')!}{N! + N'!}$$

Y como siempre se debe tener $A = \text{mínimo}$, se obtiene la siguiente ecuación para N' :

$$N'/(N + N) = e^{u'/kT}, \quad N' = N/(e^{u'/kT} - 1)$$

En donde la relación $N'/(N + N)$ obviamente está relacionada con la probabilidad de no encontrar a una molécula en su lugar en la malla.

Se usa un tratamiento similar al de Bresler, (9,10) al considerar que energéticamente una molécula no estará en los Z sitios de desorden que la rodean:

$$g = \left(1 - N' / (N + N') \right)^2 = \left(1 - e^{u'/kT} \right)^2$$

u' se toma, como primera aproximación, como la parte de la energía E_g que se pierde al hacer un agujero, igual a la fracción de vecinos que se pierden al llevar una molécula hasta la superficie, $4/16$ para la malla cúbica contrada en las caras, -- $E_g/3N$.

Esta energía se puede calcular también de la fracción de energía potencial pérdida al pasar la molécula del sitio de orden al sitio de desorden o sea $\int \frac{Z_1}{2} (\psi_1 - \psi_1)$.

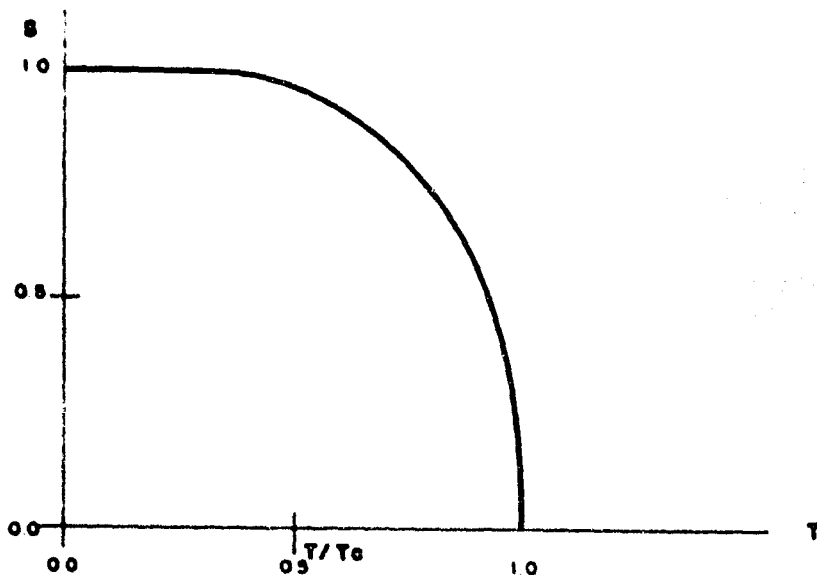
Estos valores del potencial deben ser calculados por supuesto, para el volumen que ocupa el sólido a la temperatura dada, volumen que ya incluye la expansión adicional debida al grado de desorden que se tiene, con lo cual el fenómeno se toma directamente como cooperativo.

Calculando esta diferencia de potencial para el argon en la aproximación de primeros vecinos solamente, se llega a que $6(\psi_1 - \psi_1) = \frac{E_g}{3N}$ de acuerdo con el punto de vista expresado en el párrafo anterior.

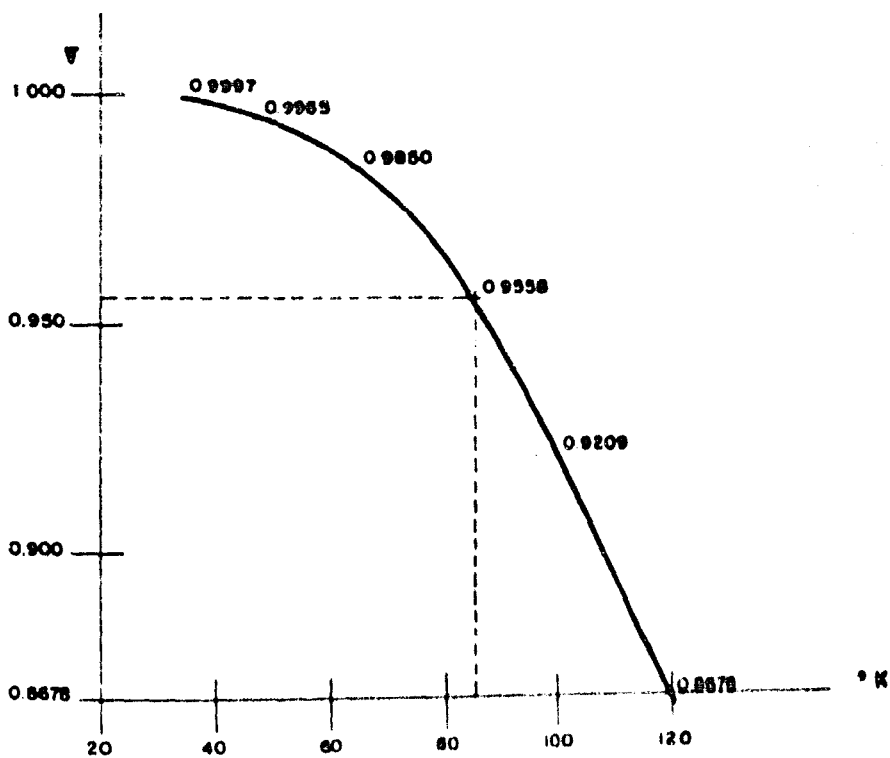
Desde luego se puede calcular el volumen del sólido sin desorden, comparar con el volumen del sólido desordenado en el grado que le corresponde a la temperatura considerada (calculado o experimental), y comprobar de ahí, que haya consistencia entre el incremento de volumen y el grado de desorden calculado. Desde luego también es posible calcular el aumento de volumen -

debido al desorden, haciendo para la temperatura dada $A = \text{mínimo}$ (A es la energía libre total del sólido, aunque como siempre se puede no tomar en cuenta, por no depender prácticamente de la temperatura, ni del grado de orden, la energía libre debida a la estructura del núcleo y a los electrones del Kernel).

A continuación se presentan gráficas de s , σ y ϕ para el caso del argón, en función de la temperatura.



GRAFICA DE S EN FUNCION DE LA TEMPERATURA



GRAFICA DE V EN FUNCION DE LA TEMPERATURA
PARA EL ARGON SOLIDO

CAPITULO IV

ESTADO LIQUIDO

El estado líquido es un estado intermedio entre el estado sólido y el gaseoso, es de esperarse por tanto, que sus propiedades termodinámicas sean intermedias entre las propiedades de ambos sistemas.

Cuando un sólido funde se observa un incremento de volumen relativamente pequeño, lo cual demuestra que las moléculas en el líquido, al menos cerca del punto de cristalización, guardan entre si relaciones similares a las de las moléculas en un sólido. Experimentalmente se ha encontrado que el calor latente de fusión es mucho menor que el de sublimación, o sea que las fuerzas entre las moléculas disminuyen poco durante el proceso de fusión.

Analizando la variación del calor específico antes y después del proceso de fusión, puede concluirse que el movimiento térmico de las moléculas en el líquido, al menos cerca del punto de cristalización, es fundamentalmente el mismo que el de las moléculas en el sólido.

Mediante análisis con rayos X de la estructura de los líquidos, se ha encontrado que el arreglo de las moléculas en ellos es muy diferente del arreglo completamente desordenado

de las moléculas en un gas, siendo en cambio muy similar a la estructura regular que se obtiene cuando el líquido cristaliza.

Durante el proceso de fusión se pierde el orden macroscópico, característico de la estructura cristalina, pero se conserva cierto grado de orden microscópico.

Como puede verse, las diferencias entre el estado sólido y el líquido son de naturaleza más bien cuantitativa que cualitativa.

1.- Teoría de las Estructuras Significantes de los Líquidos.

El exceso de volúmen que se introduce durante el proceso de fusión, no se distribuye uniformemente entre todas las moléculas, como en el caso del cristal, sino que da lugar a la formación de agujeros, o sea que las distancias entre moléculas vecinas en el líquido son las mismas que en el sólido, cerca del punto de fusión. Estas moléculas se encuentran en un estado solidlike; la presencia de agujeros en el líquido, confiere propiedades gaslike a las moléculas vecinas que brincan en ellos. O sea que las moléculas en un líquido tienen propiedades solidlike la parte del tiempo que vibran alrededor de su posición de equilibrio y propiedades gaslike la parte del tiempo que están brincando a los agujeros vecinos.

La presencia de agujeros en el líquido no solo confiere, parte del tiempo, propiedades gaslike a las moléculas vecinas, sino que ocasiona, para las moléculas en el estado solidlike, una degeneración de su posición igual al número de agujeros ve-

cinco, n_h multiplicado por la probabilidad de una molécula y un agujero de intercambiar sus posiciones. El número de agujeros-vecinos a una molécula, suponiendo una distribución al azar de moléculas y agujeros es: $n_h = Z (V - V')/V$. Aquí Z es el número de coordinación de la malla (número de vecinos más cercanos), -- V' es el volumen molar del sólido antes de la fusión y V volumen molar del líquido.

La expresión anterior puede darse también como:

$$n_h = n (V - V')/V' \quad \text{Donde: } n = Z V'/V$$

La función de reparto para un líquido simple propuesta por Byring et al (1) queda entonces expresada como:

$$f = \left\{ \frac{e^{Es/RT}}{(1 - e^{-\Theta/T})^2} (1 + n_h e^{-a Es/n_h RT}) \right\}^{nV'/V}$$

$$\left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} (V - V') \right\}^{N(V - V')/V} \left\{ (N(V - V')/V)! \right\}^{-1} =$$

$$= \left\{ \frac{e^{Es/RT}}{(1 - e^{-\Theta/T})^2} (1 + n_h e^{-a Es/n_h RT}) \right\}^{nV'/V}$$

$$\left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} eV/N \right\}^{N(V - V')/N}$$

Aquí $\left\{ \frac{e^{Es/RT}}{(1 - e^{-\Theta/T})^2} (1 + n_h e^{-a Es/n_h RT}) \right\}$ es la función de reparto para un átomo en el estado solidlike y

$\left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} eV/N \right\}$ es la función de reparto de un átomo en estado gaslike, donde Θ , Es y V' son respectivamente la temperatura característica de Einstein, la energía de sublimación y el volumen del sólido; todos estos valores medidos en el punto de fusión. El orden de magnitud de la constante a puede determinarse a partir de la energía total de fusión: $a Es V'/(V - V') =$

$$= \frac{n-1}{2} \cdot E_m = \frac{n-1}{2} \cdot \frac{V-V'}{V} E_g.$$
 El factor $1/2$ aparece, ya que de acuerdo con el teorema de Virial, la energía cinética de fusión es igual a la mitad de la energía total. Cuando una molécula pasa a un sitio vacante adquiere $1/2$ de su energía cinética de fusión y hay $(n-1)$ moléculas que compiten con ella y -- por dicho sitio.

Conviene hacer notar, que el punto esencial en esta teoría es la introducción del concepto de agujeros de tamaño molecular en el líquido, como resultado del exceso de volumen que se introduce en la fusión.

Para poder describir el proceso de fusión es necesario un modelo del estado líquido que lo describa cerca del punto de -- cristalización.

Se han propuesto varios modelos para el estado líquido basados en la similitud que se encuentra entre los líquidos y los gases comprimidos.

Debe recordarse sin embargo, que aplicando presiones suficientemente altas, el líquido puede cristalizar, cualquiera que sea su temperatura, y que su estructura y el carácter de su movimiento térmico son más semejantes a un sólido cristalino que a un gas comprimido.

En este trabajo se ha usado el modelo de la estructuras -- significantes de los líquidos porque puede describir al líquido en un amplio intervalo de temperaturas (es aplicable aún a gases densos) y por que además de su gran flexibilidad requiere -- solo de cálculos numéricos sencillos.

CAPITULO V

F U S I O N

A.- Al estudiar un fenómeno, el investigador tiene siempre en cuenta la diferencia entre lo que realmente acontece en la naturaleza y el modelo que el investigador adopta para describir un hecho, por lo tanto en toda teoría conviene siempre al hacer una revisión, redefinir cuales son los hechos experimentales y cual la manera de verlos para su estudio. Si ambos -- puntos de vista van concordando estaremos conforme con que el -- modelo es útil.

Al desarrollar una teoría se describen los fenómenos utilizando ciertas sugerencias, conceptos e interpretaciones, pero -- sobre todo se utiliza un concepto básico que llamaremos un criterio. Habrá ciertas consideraciones, para estudiar un fenómeno el cual siempre se desarrolla en el tiempo, es decir, se pasa de un estado inicial a uno final a través de una serie de situaciones especiales. Dentro del modelo elegido en la teoría, -- se hablaría de una serie de situaciones intermedias. En ocasiones suponemos incluso situaciones intermedias que no tienen realidad, pero que por su sencillez son útiles para describir el -- fenómeno.

En el caso particular del proceso de fusión, los criterios de punto de fusión se pueden dividir en:

Básicos - los que no proceden de otros.

Consecuentes - los que pueden proceder de -
otros.

Los criterios básicos, deben ser simultáneos entre sí y co
mo tales ser tomados en cuenta al mismo tiempo. Los criterios-
consecuentes deberán deducirse de los anteriores sin que sea me
nester utilizar suposiciones adicionales.

El proceso de fusión es de carácter más bien cuantitativo-
que cualitativo, sobre todo a la escala microscópica, sin embargo
macroscópicamente llama la atención que ocurra un descenso -
súbito de la fluidez sin un gran cambio de volúmen, o sea que-
la fusión viene acompañada más bien de un calentamiento isobári
co que de una expansión isotérmica, es decir, la fusión es un -
proceso de primer orden mientras que otros procesos, como los -
cambios de fase, lo son de segundo orden.

B.- Ya en 1918 Honda supuso que en el momento de la fusión
las moléculas quedarían libres de girar. En 1923 Lindemann (11) su
puso que en el punto de fusión las moléculas habían alcanzado -
una energía de vibración térmica tal que cuando dos de ellas vi
braren completamente fuera de fase chocarían, tornándose la ma-
lla inestable y sobreviniendo la fusión.

Esta idea fué desarrollada y mejorada por varios autores, -
sobre todo por M. Born (2) en 1939, para lo cual supuso una ma-
lla perfecta en la cual vibraban los átomos o moléculas reteni-
das en una cierta posición de equilibrio por los potenciales --
de interacción con el resto de las moléculas de la malla, lo --
cual confiere al sólido, propiedades elásticas, es decir, resis-
tencia a los esfuerzos normales y cortantes. Para ello dedujo-

la relación entre las deformaciones unitarias de un sólido y la energía libre del mismo. Calculando la energía libre en función de parámetros moleculares, molares y la temperatura. De allí la relación entre las constantes elásticas y la temperatura. Tomando como criterio de fusión que la resistencia al esfuerzo -- cortante C_{44} desaparece macroscópicamente en un sólido, calcula la temperatura para la cual $C_{44} = 0$ e identifica ésta con el -- punto de fusión.

Como al mismo tiempo ha obtenido la energía libre del sólido puede deducir relaciones entre el punto de fusión, la presión y el volumen.

Simultáneamente en una serie de publicaciones desarrollaron Lennard-Jones y Devonshire (12) un criterio de fusión como el punto en el cual el orden macroscópico desaparece.

Para ello supone que cuando una molécula adquiere energía suficiente para desprenderse del sitio que le corresponde en la malla pasa a un sitio, que le llamaremos, de desorden, dejando así un sitio vacante que favorece a su vez el cambio de otras moléculas, es decir el fenómeno es cooperativo. La fusión ocurre en el momento en que este proceso puede llevarse a cabo continuamente en cualquier punto de la malla.

Existen otros tratamientos como las teorías de Braunbeck, Raschevsky, Herzfeld y Geoppert-Mayer etc. De todos los anteriores en general, se puede decir que adolecen del defecto, ya señalado por Frenkel, de que consideran el punto de fusión como el momento en el que el sólido desaparece; por ejemplo Born dice que "una teoría de la fusión puede consistir en una investi-

gación de la estabilidad de una malla bajo el esfuerzo cortante". O sea que todas ellas pueden considerarse como teorías -- parciales, que tienen que suponer que un sólido se vuelve inestable de por sí, como condición para la fusión.

Han sido expresadas algunas ideas en el sentido de que --- siendo el líquido un estado tal que las moléculas del mismo tienen interacción suficiente con sus vecinas como para tener vibraciones térmicas caracterizadas por una frecuencia, que aún -- en un estudio termodinámico elemental del proceso de fusión, se definiría como:

$$\frac{x_s^C - x_s^L}{kT_f} = 3 \ln (\nu^C / \nu^L) + 1$$

Donde $x_s^C - x_s^L$ es la diferencia de energías debida al -- cambio de estructura del sólido al líquido; ν^C es la frecuencia característica del sólido, ν^L la del líquido ó lo que viene a -- ser lo mismo los líquidos son capaces de transmitir ondas transversales y longitudinales.

"A medida que nos acerquemos al punto de fusión podemos suponer por extrapolación que la rigidez macroscópica tenderá a -- cero, en tanto que la rigidez microscópica se mantendrá finita" (Brillouin 1938) (13). Un estudio del proceso de fusión llevado a cabo a partir del análisis del comportamiento de un átomo -- promedio en la malla forzosamente deberá tener en cuenta esta -- rigidez microscópica.

Recientemente Eyring (1) H. ha resumido las opiniones sobre ese tema diciendo en su teoría de las estructuras signifi--cantes de los líquidos que ya que el líquido es un estado inter

medio entre el sólido y el gas deberá participar de ambos teniendo una parte semejante al sólido que llamaremos V_s y una parte semejante al gas, lo que importa es el espacio vacío, que será igual a la diferencia entre el volumen total V y V_s .

La fusión se presentará en el momento en el cual el promedio de las energías cinéticas de traslación y cambio de sitio igualen a la energía necesaria para sublimar a la fracción $-(V - V_s)/V$ del sólido y al trabajo $p(V - V_s)$ de expansión.

Este concepto presupone que ya en el sólido se van formando ciertos huecos que quedan libres para desplazarse ya que tendrán a ser ocupados por moléculas que a su vez dejarán un hueco en la malla. Para ello es necesario que exista un exceso de volumen $(V - V_s)$ que es el volumen de huecos presentes en cada instante. Este criterio define un calentamiento isobárico ya que es independiente de un cambio en energía cinética de vibración y lo único que se necesita es un grado de libertad adicional para tomar en cuenta la movilidad de los huecos. Esta fórmula correcta en principio por ser termodinámica y por describir una condición básica de la fusión es trivial sin embargo -- por que no permite calcular ni la temperatura, ni el volumen de fusión.

Para lograr realmente una teoría de la fusión es necesario describir el comportamiento de la malla cristalina a una escala microscópica, pero utilizando parámetros macroscópicos. Para ello la energía libre del sólido o del líquido deberá tener la siguiente forma:

$$A = - \Phi_s + 3NKT \ln (h \bar{W}/KT) - NKT \ln H$$

Donde H se puede definir por la expresión $H = e^{BS}$

Siendo: $S = (V - V_s)/V$

B toma en cuenta la multiplicidad de los grados de libertad de cada substancia en particular. Por ejemplo para un gas noble B sería aproximadamente igual a 2, indicando que el momento de la fusión ganamos un grado de libertad de intercambio de moléculas y 1 de traslación de las mismas solo para una pequeña fracción del total de las moléculas, ya que:

$$S = (V - V_s)/V \approx 0.125.$$

Esta aproximación es todavía sumamente burda y se va a depurar en las secciones siguientes.

Es el propósito de esta tesis encontrar una función de reparto para el sólido que pueda describir al líquido una vez que se ha alcanzado el punto de fusión.

Este trabajo está basado en una clara distinción entre variables moleculares y parámetros molares (estos últimos nos describen las influencias externas sobre el sistema). La función de reparto debe darse en función de las seis componentes esenciales de la deformación, la temperatura, el grado de orden y el exceso de volumen que se introduce en la fusión.

Una función de reparto útil para sólidos y líquidos simples tendrá la siguiente forma:

$$f = \left\{ e^{\Phi_0/RT} (kT/h\bar{w})^3 \left(1 + n \frac{\Delta V}{V} e^{-aE_s V'/\Delta V RT} \right) \right\}^{NV'/(V' + \Delta V)} \left\{ (2\pi m kT/h^2)^{3/2} e^{V/N} \right\}^{N\Delta V/(V' + \Delta V)} f_{int} \quad (1)$$

ϕ_0/RT es la función de reparto para un átomo en el sólido en el lugar que tiene en la malla, por tanto ϕ_0 es la energía potencial de la malla evaluada en el estado de orden en -- que se encuentra a la temperatura T. Como potencial se usa el de Lennard-Jones:

$$\phi = u \frac{\pi n}{n-2} \left(-\frac{1}{6} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} + \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \right)$$

Para hacer cálculos numéricos para gases nobles sólidos se toma:

$$u = 12u \left(-\frac{1}{6} \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 + \frac{1}{12} \left(\frac{V_0}{V} \right)^4 \right)$$

Se ha encontrado que para los gases nobles los valores de $n = 2n$ y $n=6$ dan una buena aproximación, la misma que el potencial de Morse (14).

El potencial total es:

$$\phi_0 = n \left[\frac{21}{2} \phi_{r_1} + \frac{21}{2} (1 - \phi) \phi_1 \right]$$

Donde ϕ_{r_1} es el potencial para una molécula dada, en su sitio de orden, debido a la interacción con sus 1 vecinos y ϕ_1 es el potencial para una molécula, en su lugar promedio de desorden. ϕ es el parámetro de orden microscópico definido en el capítulo III.

Como ejemplo, podemos tomar el caso del argón que tiene una malla cúbica centrada en las caras. Tomando en cuenta el de orden posible y la interacción de primeros y segundos vecinos, el potencial total queda expresado como:

$$\frac{\phi_0}{N} = \frac{21}{2} \phi_{r_1} + \frac{21}{2} (1 - \phi) \phi_{1,12} + \frac{Z_2}{2} \phi_{22}$$

Aquí:

$Z_1 = 12$: vecinos más cercanos

$Z_2 = 6$: segundos vecinos.

$$\phi_1 = 12u \left(-\frac{1}{6} \left(\frac{V_0}{V'} \right)^2 + \frac{1}{12} \left(\frac{V_0}{V'} \right)^4 \right)$$

$$\phi_{1.13} = 12u \left(-\frac{1}{6 \cdot 2.07} \left(\frac{V_0}{V'} \right)^2 + \frac{1}{12 \cdot 4.29} \left(\frac{V_0}{V'} \right)^4 \right)$$

$$\phi_2 = 12u \left(-\frac{1}{6 \cdot 64} \left(\frac{V_0}{V'} \right)^2 + \frac{1}{12 \cdot 4096} \left(\frac{V_0}{V'} \right)^4 \right)$$

$$= 1 - \frac{V' - V_0}{V'} (1 - \beta)$$

$$\beta = (1 - e^{-Z_2 u / RT}) Z_2$$

Z_2 es la energía de sublimación a la temperatura.

V_0 es el volumen del sólido en el cero absoluto.

V' es el volumen del sólido de la temperatura T .

El valor de u ya está corregido para tomar en cuenta la -- energía del punto cero. r_0 es la distancia entre primeros vecinos en el cero absoluto y $V_0 = \pi r_0^3 / \sqrt{2}$ para la malla cúbica centrada en las caras. Los subíndices en ϕ_1 quieren decir: 1=vecinos más cercanos en un sitio de orden, 2=segundos vecinos en un sitio de orden y en $\phi_{1.13}$ =primeros vecinos en un sitio de desorden. Cuando un átomo, que se toma como central, y que se encuentra a una distancia r de los demás átomos, pasa a un sitio de desorden (desorden tipo Frenkel), el cambio en el potencial es como si el átomo pasara a la distancia 1.13 r . Este cambio en el potencial, debido al desorden, puede también calcularse -

como la expansión equivalente de la malla, lo que permite considerar el fenómeno como cooperativo. Los segundos vecinos se encuentran a una distancia $\sqrt{2} r$, y su potencial en el lugar de orden y en el de desorden es prácticamente el mismo, por lo que no se toma en cuenta al calcular el potencial, el desorden de los segundos vecinos.

El estado de orden depende únicamente de la temperatura -- cuando esta va aumentando desde el cero absoluto, pero depende también de la historia previa del sistema cuando se pasa del estado líquido al estado sólido.

En la fórmula (1) el término $(kT/h\bar{W})^3$ es la función de reparto para una molécula en el estado sólido o solidlike, una vez que se ha alcanzado el límite clásico, como es el caso cerca del punto de fusión y después.

$\bar{W}$ es la frecuencia (para 2π seg.) para una ley lineal de fuerza, considerando el movimiento térmico como armónico y tomando el promedio sobre las ondas de las fases según el método de Born. El sólido debe considerarse como isotrópico.

ΔV es el incremento de volúmen en la fusión, V' es el volúmen del sólido o el volúmen del sólido en el punto de fusión, o sea $V = V' + \Delta V$ donde V es el volúmen del líquido ($V = V'$ si $\Delta V = 0$, en este caso hay una clara distinción entre el volúmen del sólido y el volúmen que la substancia debería tener si energéticamente fuera posible tener $\Delta V > 0$ es decir, fusión).

La energía necesaria para que una molécula brinque a un agujero vecino es proporcional a la energía de sublimación, E_s , e inversamente proporcional al número de agujeros, n_h .

$(n_h = n \Delta V/V')$ o sea es $aE_g V'/\Delta V$.

Se ha encontrado que para el argon la constante $a=0.00534$ -
Los exponentes $NV'/(V' + \Delta V)$ y $N\Delta V/(V' + \Delta V)$ nos dan respectiva-
mente el número de moléculas en el estado solidlike y en el gas-
like, estas últimas proporcionales al número de agujeros en el-
líquido (cero para el estado sólido). La función de reparto pa-
ra las moléculas gaslike tiene que normalizarse, de donde apare-
ce el término eV/N en la fórmula (1). f_{int} es la función de re-
parto para los grados de libertad internos para N moléculas.

Cuando $\Delta V = 0$ se tiene el sólido y su energía libre esta -
dáda por:

$$A = - kT \ln f = - \phi_0 + 3NkT \ln(\hbar \bar{\omega}/kT) - kT \ln f_{int}$$

Han sido varios los caminos teóricos que se han seguido pa-
ra tratar de obtener las leyes de la fusión, pero hasta ahora -
han estado basados en criterios de fusión que no son absolutos.

Termodinamicamente se encuentra que, el potencial químico-
del sólido (μ_g) debe ser igual al del líquido (μ_l), en el punto
de fusión.

El potencial químico (μ) se define como:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial n} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,P}$$

Por tanto en el punto de fusión:

$$\text{Aquí:} \quad \mu_g = \mu_l = \left(\frac{\partial G_g}{\partial n} \right)_{P,T_m} = \left(\frac{\partial G_l}{\partial n} \right)_{P,T_m}$$

μ_g Potencial químico del sólido

μ_l Potencial químico del líquido

La expresión del potencial químico de acuerdo con la función de reparto es:

$$u_s = -kT \ln f_s + pV'/N$$

$$u_l = -kT \ln f_l + p(V' + \Delta V)/N$$

Donde:

$$f_s = f_s^N, \quad f_l = f_l^N$$

Y para el punto de fusión tenemos:

$$-kT \ln f_s + pV'/N = -kT \ln f_l + p(V' + \Delta V)/N$$

En este trabajo $f_s = f_{\Delta V=0}$ y $f_l = f_{\Delta V>0}$

La ecuación anterior, en forma explícita, queda:

$$\ln \left\{ e^{\Phi_s/RT} \left(\frac{kT}{h^3} \bar{v} \right)^3 \right\} = \ln \left\{ e^{\Phi_s/RT} \left(\frac{kT}{h^3} \bar{v} \right)^3 \left(1 + n \frac{\Delta V}{V'} e^{-\frac{aEsV'}{\Delta VRT}} \right) \right\}^{V'/(V'+\Delta V)} \\ + \ln \left\{ \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{(V'+\Delta V)}{N}} \right\}^{-p\Delta V/RT}$$

$$f_s = \left\{ e^{\Phi_s/RT} \left(\frac{kT}{h^3} \bar{v} \right)^3 \right\}$$

$$f_{sl} = \left\{ e^{\Phi_s/RT} \left(\frac{kT}{h^3} \bar{v} \right)^3 \left(1 + n \frac{\Delta V}{V'} e^{-aEsV'/\Delta VRT} \right) \right\}$$

$$f_{gl} = \left\{ \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{(V'+\Delta V)}{N}} \right\}$$

$$\ln f_s = \left[V'/(V' + \Delta V) \right] \ln f_{sl} + \left[\Delta V/(V' + \Delta V) \right] \ln f_{gl} - p\Delta V/RT$$

Resolviendo esta ecuación para $\Delta V/V'$ tenemos:

$$\frac{\Delta V}{V'} = \frac{\ln f_{sl} - \ln f_s - p\Delta V/RT}{\ln f_{gl} - \ln f_{sl} + p\Delta V/RT} \quad (2)$$

Que nos da el exceso de volumen que se introduce en la fusión. Esta ecuación fundamental no puede resolverse directamente, ya que f_{sl} y f_{gl} tienen que ser evaluados en términos de V' y ΔV para una temperatura dada.

La ecuación (2) puede resolverse para diferentes temperaturas con valores de V' y IV dados, que se obtendrían variando la presión (aumentándola o disminuyéndola), y aún usando presiones negativas).

Una vez que el sólido ha fundido, la función de reparto para el líquido debe tener un coeficiente de temperatura mayor que la función de reparto para el sólido, $\frac{df_l}{dT} > \frac{df_s}{dT}$ para que la energía libre tenga siempre valores menores en el líquido y este sea el estado más estable.

La entropía y la entalpía de fusión pueden calcularse con las fórmulas usuales de la termodinámica para los valores encontrados de V' , IV y V .

En este trabajo como criterio de fusión se usa el sugerido por Eyring H. El líquido tiene un exceso de volumen sobre el sólido, volumen que es usado para liberar a las moléculas. Este concepto, considerado desde el punto de vista energético, resulta de una importancia fundamental; a una temperatura y volumen dados, la energía que se le suministra al sólido puede ser usada para incrementar el volumen total porque: 1)

- 1).- Los potenciales químicos son iguales y
- 2).- de esta temperatura en adelante el estado de menor energía es el líquido o sea que un sólido funde porque la energía puede ser usada en la fusión y de ahí en adelante el estado más estable es el líquido.

Habían sido varios los criterios de fusión usados hasta el momento, pero ninguno podía dar una descripción completa del -

proceso, ya que no se tenía un modelo adecuado para el estado líquido. El modelo de las estructuras significantes de los líquidos, representa una aproximación muy satisfactoria e introduce conceptos que son de suma importancia, ya que permiten explicar el proceso de fusión con base en consideraciones energéticas.

Hasta ahora como criterios de fusión teníamos los propuestos por: Lindemann (11) que supuso que la amplitud de la vibración en el punto de fusión era tan grande que las partículas -- chocaban unas con otras; por Herzfeld y Goeppert-Mayer (15) -- que definían al punto de fusión como aquel en que la malla permitía un mínimo de presión con respecto a los cambios de volumen; por Braunbeck (16) que consideraba que la malla se volvía inestable; por Raschevsky (17) que encontraba que cada partícula en la malla se volvía inestable bajo la acción de sus vecinos; por Lennard-Jones y Devonshire (12) que suponían al sólido a una temperatura crítica en la cual su estructura pasaba del orden al desorden sin gastar energía y por Born (2) que encontraba que la malla se volvía inestable bajo la acción de un esfuerzo cortante. Todos estos criterios están equivocados porque el sólido no funde a causa de ellos sino que todos son una consecuencia de la fusión, nunca una causa.

CAPITULO VI

C A L C U L O S

Los cálculos numéricos se hicieron para el argon, ya que-- si se explica un líquido simple pueden explicarse líquidos más-- complicados.

Los valores de los parámetros usados en el cálculo de las-- propiedades termodinámicas del argon se encuentran en la tabla-- 1.

Los valores números de $\bar{W}$ se obtuvieron de la expresión de-- Born:

$$\ln \frac{h\bar{W}}{kT} = \frac{1}{2} \ln D^3 \epsilon_1 - \ln T + \ln a + \ln c'$$

$$c' = \frac{2^{5/3} h I_0^{1/6}}{k \pi^{1/2}}$$

I_0 se calculó a partir de la temperatura característica de Einstein para el argon, cerca del punto de fusión:

$$(1 - e^{-\Theta/T})^{-1} = kT/h\bar{W}$$

Ya que el valor de la frecuencia característica obtenido -- por este método y el obtenido con la teoría de Einstein deben-- ser aproximadamente iguales a altas temperaturas.

Θ/T	$e^{-\Theta/T}$	$1-e^{-\Theta/T}$	$-\ln(1-e^{-\Theta/T})$	$\ln T$	$-\ln a$	$-\ln D^3 \phi_1$
0.718	0.489	0.511	0.671	4.420	17.039	-20.253

$$\ln c' = 0.525$$

$$c' = 1.691$$

La variación de la función Φ con la temperatura para ---
 $V' = 1.07V_0$ y con el volumen para $T = 83.8^\circ \text{K}$ se muestra en las
 figuras 1 y 2.

El exceso de volumen que se introduce en la fusión, cuya -
 importancia se discutió previamente, se calculó mediante la fór
 mula:

$$\frac{\Delta V}{V'} = \frac{\ln f_{s1} - \ln f_0 - p \Delta V/RT}{\ln f_0 - \ln f_{g1} + p \Delta V/RT}$$

Donde:

$$\begin{aligned} f_0 &= \left\{ e^{\Phi_0/RT} (kT/h\bar{w})^J \right\} \\ f_{g1} &= \left\{ \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{e^{(V' + \Delta V)/N}}{N} \right\} \\ f_{s1} &= \left\{ e^{\Phi_0/RT} (kT/h\bar{w})^J \left(1 + n \frac{\Delta V}{V'} e^{-a E_g V'/\Delta V RT} \right) \right\} \end{aligned}$$

Para $T = 83.8^\circ \text{K}$ y $V' = 1.07V_0$ (volumen del sólido en el -
 punto de fusión):

$$- RT \ln f_0 = 1888.6 + 335 = 2223.6$$

Los valores de $-RT \ln f$ a $T = 83.8^\circ \text{K}$ y $V' = 1.07V_0$ para --
 distintos valores ΔV son:

ΔV	$-RT \ln f_{sl}$	$-RT \ln f_{ql}$	$-RT \ln f$
0	2224	1395	2224
0,05	2248	1405	2206
0,09	2294	1412	2216
0,12	2320	1419	2224
0,15	2344	1420	2216
0,20	2381	1430	2222

Los valores de pV/RT son despreciables por lo que no se toman en cuenta.

Usando los valores para $\Delta V = 0$ y $\Delta V = 0.12V$ en la fórmula (2) se tiene:

$$\frac{\Delta V}{VT} = \frac{2320 - 2224}{2224 - 1419} = 0.131$$

Siendo el valor experimental $\frac{\Delta V}{VT} = 0.122$

Si se estudia una substancia en un diagrama A - T, fig. -- (3), se encuentra que si aumenta la temperatura, en el punto de fusión se seguirá la línea del líquido en lugar de la del sólido, porque es éste el estado de menor energía libre, pero cuando la temperatura disminuye nos encontramos con un problema cinético de ordenamiento. Si el líquido no puede ordenarse a la temperatura de fusión se continuará en un estado sobreenfriado; de acuerdo con el presente trabajo, un líquido sobreenfriado es un estado metaestable en el cual la función P permanece con el valor que tenía en el líquido, que es menor que el valor que debería tener en el sólido (a temperaturas menores que la temperatura de fusión) y ΔV es diferente a cero. No hay un sobreenfriamiento máximo. Si se permite que el líquido congele, a un cierto punto (C), su volumen disminuye ($\Delta V \rightarrow 0$) pero P , en gene--

rel, permanece con un valor menor el sólido se encuentra entonces en un estado de energía libre más alta (D), después de un cierto tiempo de relajamiento, el sólido pasa de (D) a (E) sobre la línea normal del sólido.

Esta curva de histéresis solo puede explicarse si se toman en cuenta tanto $\bar{P}$ como ΔV . Como la substancia no pasa directamente de (C) a (E), la entropía de fusión no se recupera inmediatamente, pero en el segundo paso se tiene una disminución extra de entropía debida al ordenamiento que corresponde al aumento en $\bar{P}$.

La fig (4) muestra un diagrama $A - V$ para el argon a $T = 83.8^\circ \text{K}$. Debe recordarse que este diagrama no puede obtenerse si no se tiene una teoría para el estado sólido que nos de la temperatura característica en función del volumen. La teoría de Born nos da esta variación.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo para describir de manera simple el estado de un sólido cristalino con un cierto grado de desorden. Este tratamiento permite determinar las variaciones de energía y energía libre con el grado de desorden en función de variables molares.

El parámetro de orden microscópico propuesto permite estudiar el fenómeno utilizando el volumen y la temperatura del sólido como variables independientes con lo cual el efecto cooperativo se toma en cuenta de una manera sencilla. Analizando -- las gráficas obtenidas para σ y P puede observarse que la variación de σ es mayor que la de P ; los valores calculados de P nos representan, en realidad, solo el grado de desorden mínimo.

El grado de desorden de un cuerpo sólido se debe a la energía térmica de las moléculas. Los sólidos reales, en general, tienen un grado de desorden mayor que el mínimo calculado, por lo cual el efecto real es de mayor magnitud que el encontrado. Evaluar el grado de desorden mínimo nos permite demostrar que este es apreciable y por lo tanto debe tomarse en cuenta al tratar de desarrollar un modelo para el estado sólido. El grado de desorden real es útil para describir los sólidos después de-

un cambio brusco de estructura, por ejemplo, al solidificar --- bruscamente un líquido, el grado de desorden real es mucho mayor que el mínimo de equilibrio a una temperatura dada.

La entropía de desorden es despreciable al calcular la --- energía libre del cuerpo sólido.

Revisando varias teorías de vibración de la malla, así como algunas funciones de potencial, se encontró que la teoría de Born y el potencial de Lennard-Jones $\left[6-12 \right]$ dan una aproximación muy satisfactoria para el caso de sólidos simples, valiéndose al mismo tiempo de cálculos sencillos, por lo que fueron usadas directamente para obtener una función de reparto que permite describir al líquido después de la fusión.

Se revisó la teoría de las estructuras significantes de los líquidos propuesta por Eyring et al, que describe al líquido de una manera sencilla e introduce conceptos de gran importancia para interpretar el proceso de fusión. Esta teoría no solo nos describe al líquido cerca del punto de cristalización sino que puede aplicarse aún a gases densos.

La función de reparto para sólidos simples propuesta, nos da después de la fusión, la función de reparto para líquidos simples obtenida con la teoría de las estructuras significantes de los líquidos.

Se revisaron los criterios de fusión usados hasta la fecha, encontrándose que no son absolutos. Puede concluirse definitivamente, que a una temperatura y volumen dados, la energía que se le suministra al sólido, puede ser usada para incrementar el volumen (debido a que los potenciales químicos del sólido

y del líquido son iguales en ese punto, que se define como punto de fusión) y de esta temperatura en adelante el estado de menor energía libre es el líquido. En cualquier descripción real de un líquido se debe tomar en cuenta que cuando menos una parte de las moléculas de éste deben desplazarse más o menos libremente: el exceso de volumen que se introduce en la fusión se emplea para lograr esta fluidización, es por lo tanto indispensable que la energía que se da en el proceso de fusión se emplee para poder aumentar el volumen del sistema y mantenerlo así. Este es el significado real de la ecuación (2) que no debe considerarse sino como un balance de energía. Con ello se demuestra que el proceso de fusión solo puede explicarse con base en consideraciones energéticas que son las verdaderas causas de -- que dicho proceso se lleve a cabo y no con base en las consecuencias que de la fusión se derivan y que por tanto no podrán darnos nunca un criterio absoluto.

Se derivó una fórmula para calcular el exceso de volumen que se introduce en la fusión. Los cálculos se hicieron, como ejemplo, para el argón y se encontró que el valor teórico difiere del experimental en un + 7.3%. En vista de las aproximaciones hechas puede considerarse que el valor obtenido es satisfactorio y que la fórmula (2) es aplicable para el caso de líquidos simples.

En el diagrama A-V pudo calcularse la parte correspondiente al sólido, ya que se usó como teoría de vibración de la malla, la teoría de Born que nos da la temperatura característica en función del volumen. Cualquier otra teoría que no de esta variación solo podrá describir esquemáticamente dicha parte.

TABLA I

VALORES DE LOS PARAMETROS PARA EL ARGON

Energía de sublimación (cal mol ⁻¹)	$E_g = 1888.6$
Volúmen molar del sólido a $T = 83.8^\circ\text{K}$ (cm ³ mol ⁻¹)	$V' = 24.98$
Temperatura Característica de Einstein (°K)	$\theta = 60$
Temperatura de fusión (°K)	$T_m = 83.8$
	$n = 10.80$
	$a = 0.00534$

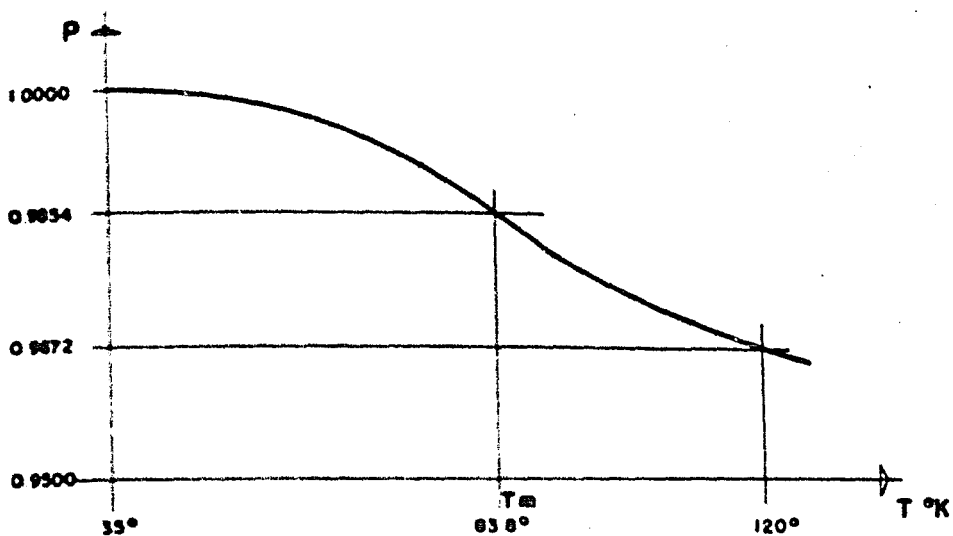


FIG. 1 VARIACION DE P CON LA TEMPERATURA PARA $V' = 1.07 V_0$

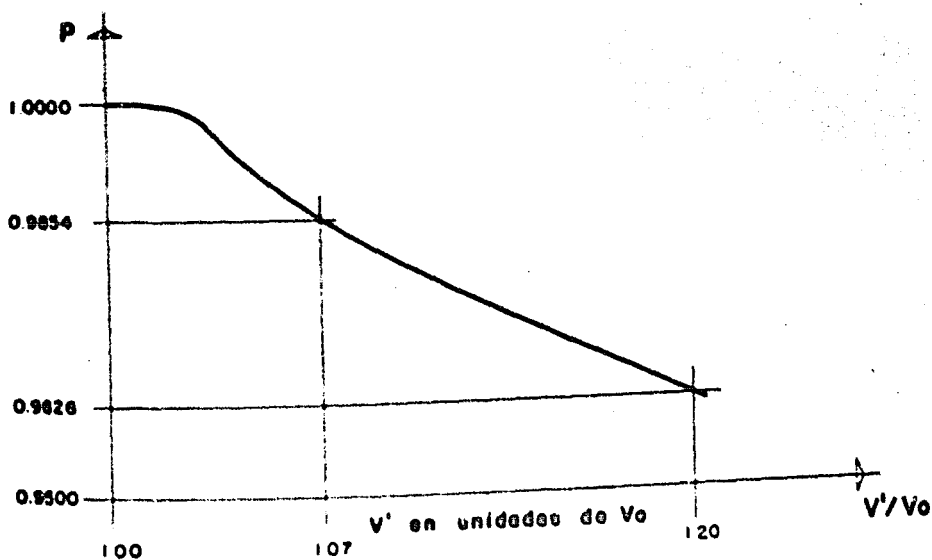


FIG. 2 VARIACION DE P CON V' PARA $T = 83.8$ °K

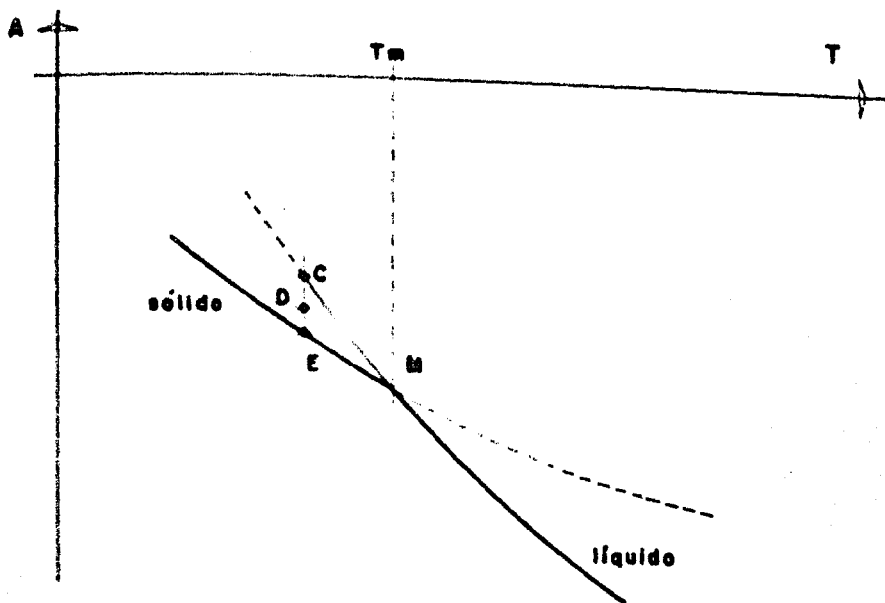


FIG. 3 DIAGRAMA ESQUEMATICO A-T
PARA UNA SUBSTANCIA .

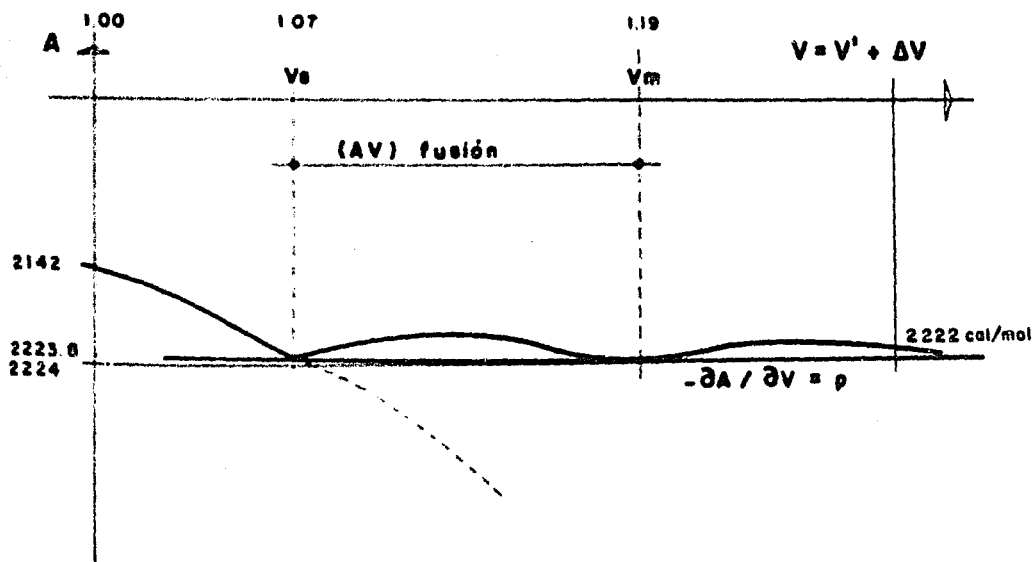


FIG. 4 DIAGRAMA A-V PARA ARGON
A 83.8°K

CAPITULO VIII

B I B L I O G R A F I A

- 1.- EYRING H. and REE T. "Proc. Natl. Acad. Sci.", --- (U.S.A.), 47, No. 4, Page. - 526-37, (1961).
- 2.- BORN M. "J. Chem. Phys", 7, 591 (1939)
- 3.- EINSTEIN A. "Ann d. Physik", 22, 180 ---- (1907); 34, 170 (1911).
- 4.- BORN M. y VON KARMAN T. "Physik Z", 13, 297 (1912).
- 5.- DEBYE P. "Ann Physik", 39, 789 (1912).
- 6.- BETHE H. "Proc. Roy. Soc.", A150, 552- (1935).
- 7.- BRAGG W.L. y WILLIAMS E. J. "Proc. Roy. Soc.", A145, 699- (1934); 151, 540 (1935); 752 230 (1935).
- 8.- MOTT N.F. y GURNEY R.W. "Electronic processes in ---- ionic cristales." Clarendon-press, Oxford, 2da. Ed. 1950 cap. II.
- 9.- BRESLER S. "Acta Physicochimica", U.R.S. S., 10, 491 (1939).
- 10.- FRENKEL J. "Kinetic Theory of Liquids", - 2da. Ed., Dover Publications Inc., New York., 1955, page- 107.
- 11.- LINDEMANN F.A. "Physik Zeits", 11, 609 (1910)
- 12.- LENNARD-JONES J. E. y DEVONSHIRE. "Proc. Roy. Soc." A 169, 317- ((1939).
- 13.- BRILLOUIN L. "Phys. Rev.", 54, 916 (1938).
- 14.- CANUTO V. y GARCIA CO- LIN L. "Rev. Mex. Fis.", 12, 85-98 - (1963).

- 15.- HERZFELD K. y GOEPPERT--
MAYER M. "Phys Rev.", 46, 955 (1934)
- 16.- BRAUNBECK W. "Zeits F. Physik", 38, 549-
(1926).
- 17.- RASCHEVSKY N.V. "Zeits F. Physik", 40, 214-
(1927).
- 18.- HIRSCHFELDER J., CURTISS
C. y BIRD B. "Molecular Theory of gases-
and liquids"., 2da. Ed. --
John Wiley & Sons, Inc. --
LONDON, 1964, Pages 22, 32
33, 1110.
- 19.- KELLER J. y PEREZ HOLDER
M.C. "Rev. Soc. Quim. Mex.", X -
No. 2 (1966) .
-

*Esta tesis se imprimió en Junio de 1966
empleando el sistema de reproducción
Xerox-Offset en los talleres de
Impresos Offsali-G, S. de R. L.
Mier y Pesado 329 Col. del Valle
México 12. D. F. Td. 28-21-05*