

Tesis de Posgrado

Aplicación de un modelo de orden local a líquidos y soluciones

Segre, Myriam Malvina

1964

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Segre, Myriam Malvina. (1964). Aplicación de un modelo de orden local a líquidos y soluciones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1189_Segre.pdf

Cita tipo Chicago:

Segre, Myriam Malvina. "Aplicación de un modelo de orden local a líquidos y soluciones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1964.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1189_Segre.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

APLICACION DE UN MODELO DE ORDEN LOCAL A LIQUIDOS Y SOLUCIONES

Myriam M. Segre

Resumen de la

Tesis presentada para optar al Título de Doctora en Ciencias Físicas

Año 1964

Comenzamos con una introducción al estudio de los fenómenos cooperativos, analizando las teorías de orden y desorden que tienen relación con nuestro trabajo. En particular, desarrollamos en detalle la teoría de Bethe, con la cual el modelo de Cernuschi está estrechamente relacionado.

TEORIA DE CONDENSACION

Hacemos una reseña de la teoría de condensación de Cernuschi y Eyring^(15a). En el presente trabajo⁽¹⁸⁾ la reconsideramos-tomando en cuenta las críticas de Kirkwood⁽¹⁷⁾-introduciendo las vibraciones en el modelo. Consideramos la variación de la frecuencia de Einstein con la temperatura, siguiendo trabajos de Raman⁽¹⁹⁾. Con estas modificaciones, obtenemos resultados que concuerdan con la experiencia, superando así las objeciones de Kirkwood.

Examinamos luego la posibilidad de extender el modelo al caso de dos componentes. Las fórmulas que resultan no permiten, debido a su complejidad, una determinación analítica del punto crítico. Las ecuaciones pueden ser simplificadas suponiendo que sólo una de las tres interacciones que habíamos supuesto es distinta de cero. Realizamos el cálculo numérico para el caso de interacción entre partículas diferentes en la fórmula (37). Hallamos la curva crítica por tanteo. Los cálculos hechos para tres concentraciones distintas de una de las componentes (parámetro de la teoría) muestran que $\exp(\epsilon/kT_c)$ -energía de interacción-decrece con esa concentración (Tabla II).

TEORIA DE ELECTROLITOS

La teoría de Debye-Hückel para electrolitos fuertes es una teoría de interacciones de largo alcance; falla en cuanto los efectos de corto alcance comienzan a competir con los anteriores. Nos interesan por lo tanto las modificaciones introducidas en la teoría de Debye-Hückel al considerar interacción entre vecinos.

Suponemos que una solución electrolítica es, de cierta manera, una estructura cristalina deformable de agujeros; y que estos agujeros pueden ser ocupados por iones positivos o negativos, o por partículas de solvente, que pueden moverse de agujero en agujero.

Tratamos aquí con electrolitos simétricos a concentraciones bajas (o sea, con pequeña interacción entre primeros vecinos). Sin embargo, el desarrollo completo de la teoría permite el tratamiento de soluciones concentradas, a través de la fórmula (48).

La expresión (61) da el valor de κ , recíproca de la longitud característica de la nube iónica. Esta expresión coincide en el caso límite de interacción nula entre primeros vecinos con la longitud característica de Debye-Hückel, salvo un factor de normalización. Siguiendo los métodos usuales, κ se relaciona con los coeficientes de actividad a través de las fórmulas (65) y (66). Estudiamos el comportamiento de $z^2 e^2 u$ (energía de interacción entre un par de iones primeros vecinos) y de a (distancia media de acercamiento mínimo entre dos iones), en función de la concentración y de la temperatura.

Los valores de la energía de interacción entre primeros vecinos muestran un orden de magnitud razonable; el ordenamiento de los valores de $z^2 e^2 u$ para los cloruros alcalinos (figura 8) para una concentración dada y a 25 °C puede ser interpretada en esta teoría de acuerdo con los datos experimentales.

Obtenemos una forma analítica para $z^2 e^2 u$ en función de la concentración m ; hallamos que esa energía es proporcional a $m^{1/6}$.

El parámetro a suele suponerse constante. En el presente trabajo, los valores de a que permiten un ajuste satisfactorio de $z^2 e^2 u$ con la experiencia son aquellos obtenidos en un cálculo preliminar⁽³¹⁾ (donde habíamos adoptado una forma coulombiana para la interacción entre primeros vecinos). Resulta así que a no es constante al variar la concentración y la temperatura. Explicamos esta conclusión en términos de la hidratación iónica.

Para los casos del IO_3K y el NO_3K , la teoría de Debye-Hückel prevé valores en contradicción con el significado físico que se pretende dar al parámetro a ; en efecto, para el IO_3K dicha teoría obtiene $a = -14 \text{ \AA}$, y para el NO_3K , $a = 0,43 \text{ \AA}$. Nosotros obtenemos para estas sales valores plausibles de a .

Con los resultados obtenidos para $z^2\epsilon^2u$ y para a , calculamos $\partial u/\partial T$ y $\partial a/\partial T$; estas cantidades son necesarias para estimar los calores de dilución. En la tabla VI mostramos la influencia de las distintas aproximaciones para las derivadas, sobre los calores de dilución. Se observa allí que es posible obtener un acuerdo satisfactorio con los datos experimentales hasta la concentración $m = 0,1$ (ver también figura 13). Sobre todo si consideramos que pequeñas imprecisiones (8%) en el valor de $\partial D/\partial T$ (D , constante dieléctrica de la solución) afectan enormemente (30%) las estimaciones teóricas del calor de dilución.

Discutimos el rango de validez de la teoría, en base al estudio de la teoría de Debye-Hückel realizado por Frank y Thompson⁽²⁶⁾.

Esbozamos por fin algunos problemas que se pueden abordar con el modelo aquí aplicado; algunos surgieron a lo largo de estos desarrollos; otros tienen afinidad con ellos.

Myriam Segre
Myriam Segre

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

APLICACION DE UN MODELO DE ORDEN LOCAL
A LIQUIDOS Y SOLUCIONES

Myriam M. Segre

TESIS 1139

TESIS

presentada para optar al Título de Doctora en Ciencias Físicas

Año 1964

FOYWA

Agradezco:

al Dr. Félix Cernuschi, director de tesis, que me enseñó a trabajar, y que a lo largo de estos años me ha brindado su constante e inapreciable estímulo;

al Dr. José F. Westerkamp la incansable generosidad con que dedicó su tiempo para discutir éstos y muchos otros problemas .

INDICE

<u>I-INTRODUCCION</u>	1
1.FENOMENOS COOPERATIVOS	1
2.EL ESTADO LIQUIDO	2
3.ORDEN Y DESORDEN	4
4.LAS TEORIAS CLASICAS DE ORDEN Y DESORDEN	6
<u>a-Modelo de Ising</u>	6
<u>b-Teoría de Bragg y Williams</u>	7
<u>c-Teoría de Bethe</u>	9
5.MODELO DE CERNUSCHI	12
<u>II-TEORIA DE AGUJEROS DE LA CONDENSACION</u>	14
1.TEORIA DE CERNUSCHI Y EYRING	14
2.INTRODUCCION DE LAS VIBRACIONES	18
3.EXTENSION A DOS COMPONENTES	20
<u>III-SOLUCIONES DE ELECTROLITOS FUERTES</u>	28
1.SOBRE LA TEORIA DE DEBYE-HUCKEL	28
2.DESARROLLO DE LA TEORIA	31
3.LA ENERGIA DE INTERACCION z^2e^2u Y LA DISTANCIA DE ACERCA- MIENTO MINIMO	38
4.SOBRE EL LIMITE DE VALIDEZ DE LA TEORIA	47
5.CALORES DE DILUCION	48
6.CONCLUSIONES	51
<u>IV-DESARROLLOS ULTERIORES</u>	53
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	54

I-INTRODUCCION

1. FENOMENOS COOPERATIVOS

El aparato matemático de la Mecánica Estadística se relaciona con el significado físico de las fórmulas a través de la función de partición del sistema. A través de ésta se obtienen matemáticamente todas las funciones termodinámicas que caracterizan el estado de un sistema. El objetivo último de la Mecánica Estadística es obtener una función de partición que, por ejemplo, para presión y volumen dados dé, a medida que varía la temperatura, la función de partición del sistema considerado en sus tres estados: sólido, líquido y gaseoso. De manera tal que si se obtiene la función de partición para—supongamos—un líquido, las funciones termodinámicas que se deducen de ella (entropía, energía libre, calor específico, etc.) concuerden con las experimentales para el líquido que se considera, en las condiciones fijadas.

Se define la función de partición Z de la siguiente manera:

$$Z(T) = \sum_n \omega_n e^{-\epsilon_n/kT}$$

donde ϵ_n es la energía del estado n -ésimo, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y ω_n el peso estadístico del estado n -ésimo.

A pesar de la aparente simplicidad de esta fórmula, es difícil obtener una expresión tal que permita dar una fórmula compacta para la suma sobre todos los estados. Z será función, en un caso cualquiera, no sólo de T sino de los parámetros en función de los cuales se dé la energía. Baste recordar, a este respecto, las complicaciones que presenta el caso—físicamente sencillo—de las rotaciones en una molécula diatómica.

Si el sistema es un conjunto de partículas independientes, se puede ver que la función de partición es el producto de las funcio-

nes de partición de cada una de las partículas; esto es consecuencia inmediata de tener una expresión separable para la energía, o sea de suponer interacción nula o despreciable. Los cálculos se complican forzosamente cuando no es éste el caso.

Cuando las interacciones entre los elementos del sistema a estudiar no se pueden despreciar respecto de las energías propias de dichos elementos, estamos en presencia de lo que en Mecánica Estadística se llama un fenómeno cooperativo.

2. EL ESTADO LIQUIDO

Se acostumbra presentar a los estados de la materia como tres, perfectamente definidos, separables e independientes salvo a las temperaturas de transición. Ahora bien, es relativamente sencillo estudiar estadísticamente las propiedades de un sólido a bajas temperaturas, y las de un gas a temperaturas muy altas. Pero, aún en sustancias que no presenten ninguna complicación adicional, se tropieza con dificultades al encarar el estado líquido, dificultades que de ninguna manera han sido resueltas hasta el presente.

Las tentativas para formular una teoría de líquidos caen dentro de dos amplias clases, que difieren en el énfasis que dan a la parte del problema que se trata de resolver⁽¹⁾. Una clase de teorías parte de una descripción de la estructura, usualmente una descripción aproximada y simplificada, postergando la cuestión de determinar la estructura a partir de las propiedades moleculares. Estas teorías se llaman "celulares" porque la estructura propuesta tiene a menudo relación con la estructura regular de un sólido cristalino. Las teorías de la otra clase subrayan el proceso por el cual las fuerzas intermoleculares determinan la estructura, esperando que una descripción matemáticamente correcta de este proceso lleve a ecuaciones cuyas soluciones describan la estructura real⁽²⁾. Las teorías de este tipo se llaman "de función de distribución" porque las ecuaciones implican funciones de distribución que especifican la probabilidad

de hallar grupos de moléculas en configuraciones particulares.

Cronológicamente, el segundo enfoque es anterior. Por muchos años se lo consideró más natural, suponiendo a los líquidos completamente amorfos, sin ningún tipo de regularidad, y tratándolos como gases reales que obedecieran ecuaciones del tipo de la de Van der Waals.

Pero hubo también quienes sospecharon que los líquidos podían parecerse a los sólidos, basándose en algunos hechos experimentales; cuando un sólido se licúa, su aumento de volumen es mucho menor que la disminución de volumen experimentada por un gas al condensarse; el calor latente de fusión es mucho menor que el calor latente de vaporización, o sea que energéticamente es mucho más fácil el pasaje de sólido a líquido, que el de líquido a gas; la distancia intermolecular en un líquido respecto de la que hay en un sólido aumenta apenas en 3-4%. Y lo que dió un fundamento aparentemente definitivo a este enfoque fué la serie de investigaciones con rayos X llevados a cabo por Stewart⁽³⁾ en los años alrededor de 1930. Se probó entonces que un líquido es un agregado de pequeñísimos cristales orientados al azar. Stewart llamó a estos cristalitos (que consisten, en general, de pocas decenas de moléculas) "grupos cibotácticos", y los supuso conectados unos con otros por capas delgadas de una fase amorfa⁽⁴⁾.

En realidad, no hay ninguna razón "a priori" para suponer que uno de los dos enfoques es más correcto o más fundamental que el otro. Están basados en métodos diferentes para describir la misma situación, y son en cierto sentido complementarios⁽¹⁾. Si lo que interesa son propiedades de equilibrio promediadas en el tiempo, se pueden despreciar los saltos ocasionales que interrumpen las vibraciones en un líquido; no así al tratar propiedades de transporte, como la difusión. Las teorías celulares, que nosotros utilizaremos, son por lo tanto más adecuadas para tratar propiedades de equilibrio que propiedades de transporte.

3. ORDEN Y DESORDEN

En una aleación binaria de fórmula AB los átomos A y B tienden a ocupar los lugares de la celda cristalina que componen según un cierto esquema; no están dispuestos al azar. Esta regularidad, además, depende de la temperatura y se debe necesariamente a la interacción entre los átomos; estamos, por lo tanto, ante un fenómeno cooperativo.

A bajas temperaturas los átomos están ordenados según el esquema:

$$\dots ABABABA \dots \quad (1)$$

A medida que aumenta la temperatura, aparece una tendencia de los átomos A a ocupar los sitios B y viceversa, hasta que llega un momento en que no se puede hablar de sitios A y sitios B.

El hecho experimental de que a bajas temperaturas una aleación binaria tiene la disposición (1) indicaría que ésta es la energéticamente más favorable (o sea que tiene la energía más baja entre las energías correspondientes a cada una de las distribuciones posibles), y que es necesario proporcionar energía (térmica, por ejemplo) al cristal para alterar la configuración más ordenada⁽⁵⁾

Se define como s , parámetro de orden a larga distancia, a la siguiente cantidad

$$s = \frac{N_1 - N_2}{N} \quad (2)$$

siendo N_1 el número de átomos A en sitios A, N_2 el número de átomos A en sitios B, y $N = N_1 + N_2$ el número total de átomos A.

s da esencialmente el grado de regularidad total del cristal (proporción de átomos A o B en sus sitios respectivos). Puede definirse para átomos B exactamente de la misma manera. Veamos entre que valores varía s ; si $N_1 = N$ y $N_2 = 0$ (orden perfecto) tendremos $s = 1$; si todos los átomos A están en los sitios B; $N_1 = 0$, $N_2 = N$, $s = -1$;

esta situación es físicamente idéntica a la anterior, puesto que decidir cuáles sitios son A y cuáles son B, es artificial. En este sentido, el desorden perfecto y el orden perfecto son físicamente la misma cosa; el grado máximo de desorden se obtendrá cuando la mitad de los átomos A estén en sitios A y la mitad en sitios B, en cuyo caso $s = 0$. Cualquier otro valor de s es, por lo tanto, intermedio entre 0 y 1.

Hay otro tipo de regularidad que persiste aún cuando el orden a larga distancia ha desaparecido, y es la tendencia de cada átomo A a rodearse de átomos B y viceversa; veremos en seguida la necesidad de introducir otro parámetro para medir esta tendencia.

Supongamos una cadena como la siguiente:

$$\dots ABABAB;BABA\dots \quad (3)$$

En esta cadena el orden a larga distancia está totalmente quebrado; sin embargo, cada una de las dos mitades de la cadena está perfectamente ordenada por separado. Pero aún cuando el desorden total sea más complicado que el anterior, puede subsistir una tendencia a que los primeros vecinos de un átomo sean del tipo opuesto al propio. Por ejemplo:

$$\dots ABBBABBABABBAABAABABBABA\dots \quad (4)$$

El parámetro que mide la tendencia mencionada se llama orden local o a corta distancia, y se define como

$$\eta = \frac{z' - z''}{z' + z''} = \frac{z' - z''}{z} \quad (5)$$

siendo z'' y z' el número promedio de vecinos más próximos respectivamente iguales y distintos de un átomo cualquiera.

A primera vista se puede suponer que debe haber una relación entre los órdenes local y a larga distancia (que ha de depender de la

temperatura), pero no ha sido todavía posible encontrar una expresión satisfactoria para tal relación. Lo único que se puede decir es que a bajas temperaturas S y η están ligados por la ecuación

$$\eta = S^2 \quad (6)$$

pero ésta no es más que una primera aproximación.

4. LAS TEORIAS CLASICAS DE ORDEN Y DESORDEN

a-Modelo de Ising

Hace ya varios años que se atribuye el ferromagnetismo a una tendencia de los electrones a orientar sus spins.

Sea un conjunto de spins $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$, dispuestos en un cierto orden a lo largo de una cadena lineal; supóngase también que cada uno puede tomar dos orientaciones, que se caracterizarán por $\mu_i = +1$ y $\mu_i = -1$. El modelo de Ising⁽⁶⁾ supone que las fuerzas sobre cada spin dependen sólo de la orientación de sus vecinos más próximos además del campo magnético eventualmente aplicado. Si todos los vecinos más próximos de un spin dado son equivalentes el modelo contiene dos parámetros: el momento m de cada spin y una cierta cantidad J que es la energía que adquiere el sistema si dos vecinos cambian su posición de paralela a antiparalela.

Debido al movimiento térmico, los spins cambian de una posición posible a otra. En un material ferromagnético existe una cierta temperatura crítica por encima de la cual ya no hay ordenación; es decir, la energía térmica supera a la que hace que dos spins vecinos tiendan a estar paralelos. Esta temperatura se denomina temperatura de Curie del material.

El modelo lineal no tiene punto crítico. Además no tiene tampoco momento magnético remanente (cuando el campo H es nulo, también lo es el momento magnético medio). La expresión para el momento magnético medio de una cadena de n spins es:

$$I = m.n. \frac{\text{sen } \alpha}{\sqrt{\text{sen}^2 \alpha + e^{-2J/kT}}} \quad (\alpha = mH/kT) \quad (7)$$

Ising calculó exactamente la función de partición del sistema. Para repetir el cálculo con el modelo de Ising tridimensional es necesario hacer aproximaciones. Kramers y Wannier⁽⁷⁾ lo hicieron muy cuidadosamente para el caso bidimensional. Ha sido además resuelto exactamente, pero de una manera sumamente complicada⁽⁸⁻⁹⁾

Se puede establecer la conexión entre el planteo del problema para el ferromagnetismo y para aleaciones, estableciendo una analogía entre spins antiparalelos y paralelos, y pares de átomos iguales y distintos en una aleación.

b-Teoría de Bragg y Williams

Bragg y Williams⁽¹⁰⁾ usaron para aleaciones binarias un modelo parecido al de Ising para ferromagnetismo. Ellos trataron sólo con el orden a larga distancia, y supusieron que el incremento de energía debido al intercambio de dos átomos A y B a partir de posiciones regulares a irregulares es proporcional a s , y la constante de proporcionalidad es la energía necesaria para efectuar el mismo intercambio en el estado de orden completo.

$$U = U_0 s \quad (8)$$

Se puede considerar U como un promedio efectivo, alrededor de cuyo valor hay fluctuaciones en el orden local en distintos puntos. U debe anularse para $s = 0$, porque ya no se puede distinguir entre posiciones A y posiciones B, y debe alcanzar un valor máximo U_0 para $s = 1$, porque en este caso un desplazamiento desde una posición de orden a una de desorden debe hacerse contra la influencia plena de un conjunto completo de vecinos ordenados. Se puede esperar que

U dependa principalmente de S , porque es casi independiente de la temperatura. Además, la aproximación lineal se justifica porque el exceso de vecinos ordenados respecto de desordenados, que influyen sobre un intercambio $A - B$ dado es en promedio proporcional a S .

Se puede hallar el valor de equilibrio de S para una temperatura dada, resolviendo la ecuación que sigue de buscar el valor de S que hace mínima la energía libre F . Esta última se obtiene a partir de la energía

$$E = \frac{1}{R} N U_0 (1-s^2) + E_1 \quad (9)$$

(donde N es el número de sitios disponibles en la estructura de la aleación, y E_1 la energía del orden $s=1$), y de la entropía, que está dada por el número de configuraciones para los átomos en la estructura, compatible con el grado de orden s , para la que se obtiene:

$$S = kN \left[\ln 2 - \frac{1+s}{2} \ln(1+s) - \frac{1-s}{2} \ln(1-s) \right] \quad (10)$$

De allí sale que para hallar S hay que resolver la ecuación trascendente

$$s = \operatorname{tgh} \frac{s U_0}{4kT} = \operatorname{tgh} X \quad (11)$$

Esta ecuación se resuelve numérica o gráficamente. $s=0$ es siempre una solución, pero por debajo de una cierta temperatura crítica T_c hay también otra, que corresponde a un estado de equilibrio estable; $s=0$ corresponde a equilibrio inestable. La temperatura T_c puede calcularse por la condición de que para $T=T_c$ la recta sea tangente en el origen a la curva

$$\left(\frac{ds}{dX} \right)_{X=0} = \frac{4kT_c}{U_0} = \left(\frac{d \operatorname{tgh} X}{dX} \right)_{X=0} = 1$$

$$\therefore T_c = \frac{U_o}{4k} \quad (12)$$

La de Bragg y Williams se considera una aproximación de orden cero al problema, puesto que no trata en absoluto con el parámetro de orden local.

El desarrollo de la teoría de Bragg y Williams figura en detalle en la referencia⁽¹¹⁾. Pasaremos ahora a la teoría de Bethe⁽¹²⁾, que nos interesa más directamente.

c-Teoría de Bethe

Bragg y Williams suponen que la "fuerza" que tiende a producir orden en un punto de un cristal está determinada por el estado medio de orden a través del cristal. En realidad, dependerá de la configuración de los átomos en la inmediata vecindad del punto que se considera. Esto es lo que introduce Bethe⁽¹²⁾ en su tratamiento de las aleaciones.

A propósito de la cadena (3), dice Bethe: "Así, un único par de vecinos iguales destruye completamente el orden de la cadena como un todo, y sólo pequeñas porciones de la cadena pueden estar ordenadas, las porciones entre dos pares de vecinos iguales.

"Esto es completamente distinto para dos o tres dimensiones. Consideremos otra vez en dos dimensiones un par de vecinos iguales A_1, A_2 .

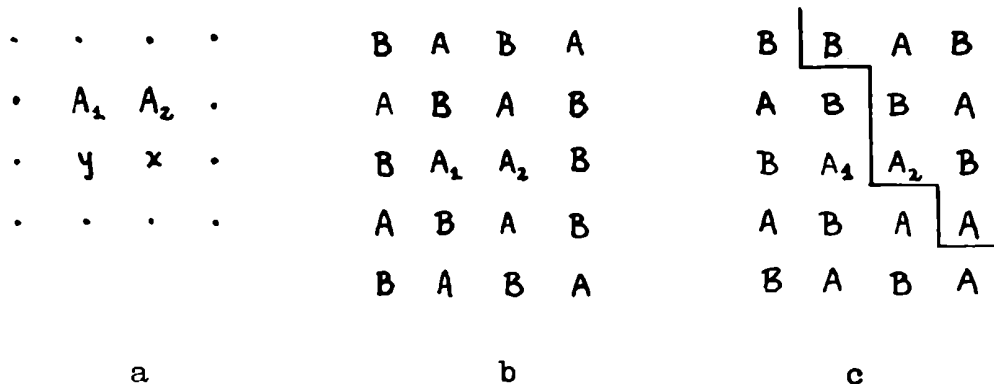


FIGURA 1: Ordenamiento alrededor de un par de vecinos iguales.

Entonces no es en absoluto seguro que un vecino dado del átomo A_2 , por ejemplo el átomo x en la figura 1-a, sea más probablemente un átomo A o B . Porque en contraste con la cadena lineal, x interactúa no sólo con el átomo A_2 que le requeriría ser un átomo B , sino también con y que, siendo vecino de A_1 , debería ser un átomo B y por lo tanto requiere que x sea un átomo A .

Entonces la probable naturaleza de x depende de la disposición de todos los átomos que lo rodean, no sólo de A_2 . Hay tres alternativas posibles:

"1) Los átomos que rodean a A_1 y A_2 se "acomodan" a A_1 , de manera tal que A_2 es simplemente un único átomo "equivocado" con alrededores perfectamente ordenados (Figura 1-b).

"2) Los átomos circundantes se acomodan a A_2 , de manera tal que A_1 está "equivocado".

"3) Hay una verdadera ruptura en el orden, similar a la cadena lineal. El cristal se divide en dos mitades, estando cada una perfectamente ordenada en sí pero completamente desordenada respecto de la otra mitad. Las mitades están separadas una de otra por un "límite" que pasa entre A_1 y A_2 , y también entre otros pares de átomos vecinos iguales (Figura 1-c).

"Resulta inmediatamente claro que—dada la existencia del par A_1A_2 — las configuraciones 1) y 2) tienen energía más baja que 3). Pues en los dos primeros casos necesitamos tener sólo cuatro pares de vecinos iguales, por ejemplo en el caso 1) A_2 está rodeado por cuatro átomos A , mientras que en todo el resto tenemos solamente pares de vecinos distintos. En el caso 3), por otra parte, tenemos un par de vecinos iguales por unidad de longitud del límite, y esto significa una enorme cantidad de pares si queremos que el límite se extienda a través de todo el cristal, destruyendo así en realidad la relación entre lado derecho y lado izquierdo del cristal, análogamente a la cadena lineal".

En la figura 2 Bethe representa η en función de kT/V , donde

$$V = \frac{1}{2} (V_{AA} + V_{BB}) - V_{AB} \quad (13)$$

y V_{AA} (V_{BB}) es la energía de interacción entre dos átomos A (B); V_{AB} es la interacción entre un átomo A y un átomo B.

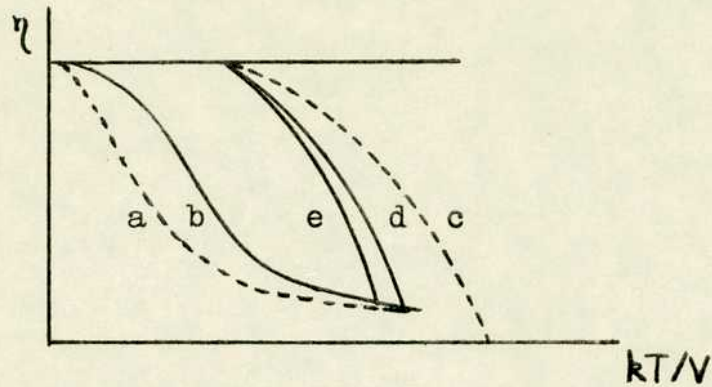


FIGURA 2: Variación del orden local con la temperatura, para distintas aproximaciones

La curva a) representa la aproximación en la que no se toma en cuenta el orden a larga distancia con el modelo de Ising (interacción sólo entre vecinos más próximos). La curva b) tampoco considera el orden a larga distancia, pero introduce en el modelo de Ising la interacción entre vecinos de la misma celda (segundos vecinos; segunda aproximación). La c) representa la aproximación de Bragg y Williams. Las curvas d) y e) dan la primera y segunda aproximación respectivamente, tomando en cuenta el orden a corta distancia.

La figura 3 representa s también en función de kT/V . Las curvas c), d) y e) tienen el mismo significado que en la figura 2.

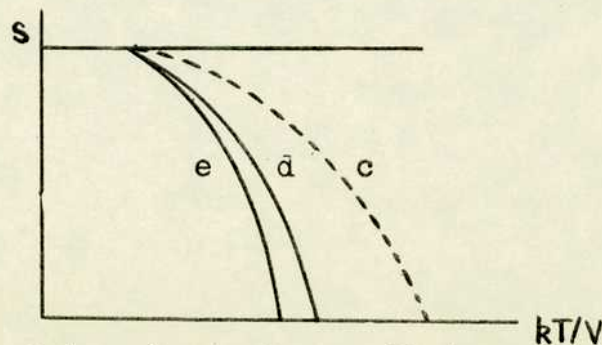


FIGURA 3: Variación del orden a larga distancia con la temperatura, para distintas aproximaciones.

Vemos aquí que las curvas d) y e) difieren en muy poco, por lo que la segunda aproximación no mejora apreciablemente los resultados de la primera. Sucede lo mismo con las curvas del calor específico; en este último caso todas las aproximaciones usadas concuerdan sólo cualitativamente con los resultados experimentales, estando lejos de ellos cuantitativamente.

5. MODELO DE CERNUSCHI

Alrededor de 1940, Cernuschi aplicó a distintos fenómenos en líquidos un modelo de orden local muy parecido al que aplicara Bethe en aleaciones. En líquidos se considera solamente el orden local porque el orden a larga distancia ya ha desaparecido con la fusión. Al modelo de Bethe para el orden a corta distancia, Cernuschi agrega la posibilidad de que algunos lugares de la red de tipo cristalino estén vacíos. Esto es, introduce "agujeros" en la estructura del líquido. El examen de un líquido por rayos X o difracción electrónica indica, efectivamente, que tanto la densidad como el número aparente de primeros vecinos decrecen primero con la fusión y luego al aumentar la temperatura del líquido. Además la presencia de agujeros explicaría la facilidad relativa de difusión en líquidos. Fue esta última consideración que llevó originalmente a Eyring⁽¹³⁾ a postular la presencia de los agujeros en líquidos.

La idea principal del modelo es considerar las interacciones entre un punto de la red considerado como centro de un anillo y sus primeros vecinos, existiendo la posibilidad de un agujero tanto para el centro como para los primeros vecinos (ver figura 5). Por la simetría del problema, se puede considerar a su vez uno de los vecinos como centro de otro anillo, y este artificio permite efectuar algunas simplificaciones. Se considera también, promediado, el efecto del resto del líquido sobre uno de los vecinos.

Este modelo se ha aplicado a adsorción de gases por superficies donde se explican los casos anómalos de adsorción isobárica⁽¹⁴⁾ (ca-

sos en que una determinada cantidad de sustancia adsorbida puede obtenerse a tres temperaturas diferentes); a condensación^(15a), donde se obtienen relaciones entre magnitudes físicas para el punto crítico, y a soluciones diluidas de electrolitos fuertes⁽¹⁶⁾

En este trabajo desarrollaremos los últimos dos casos. En los fenómenos de condensación introduciremos el efecto de las vibraciones y extenderemos la teoría al caso de dos componentes. En los electrolitos estudiaremos explícitamente la interacción entre primeros vecinos de la nube iónica y las consecuencias de su introducción.

II-TEORIA DE AGUJEROS DE LA CONDENSACION

1. TEORIA DE CERNUSCHI Y EYRING

Existen numerosas teorías de condensación, encaradas desde puntos de vista muy distintos^(15b), que no han resuelto el problema de manera definitiva. Desarrollaremos aquí una de ellas, que probablemente figura entre las más sencillas.

En 1939, Cernuschi y Eyring^(15a) elaboraron una teoría de la condensación que adopta un modelo de líquido inspirado en los descubrimientos de Stewart, pero modificando ligeramente la idea que éste tenía de los grupos cibotácticos.

Suponen un modelo de líquido en el que grupos de partículas se mueven dentro del líquido. Los grupos están ordenados en una estructura de tipo cristalino, en la que algunos lugares están ocupados por las partículas pero otros no. Cada agujero (ocupado o no) está rodeado por Z vecinos más próximos. Sobre este modelo se hacen las siguientes hipótesis:

- 1) Existe una fuerza atractiva entre una partícula que ocupa un agujero central y una partícula que ocupa una vacancia de la primera celda, y esa atracción se representa a través de una energía de atracción ϵ_0 .
- 2) Se puede desprestigiar la interacción explícita entre dos partículas de la primera celda. Esto equivale a adoptar el modelo de Ising para tres dimensiones. Si se toma en cuenta esa interacción, la teoría se complica mucho matemáticamente, y los resultados físicos no cambian apreciablemente, como lo demuestra Cernuschi en su tesis, y como ya vimos en la teoría de Bethe.
- 3) La probabilidad de que un agujero esté ocupado es una función monótona de la presión a volumen y temperatura dados. Si no se supusiera interacción entre las partículas, sería proporcional a ella, y además igual a la relación entre el número de partículas y el número

de vacancias. Si llamamos θ a la probabilidad de que un lugar de la celda esté ocupado, θ es también proporcional a la densidad.

4) Se representa la interacción media entre una partícula que ocupa un lugar en la primera celda y todas las otras partículas por medio de un factor ζ en la función de partición. ζ implica también la interacción mencionada en 2), pero promediada; es una función monótona de θ , pero esta dependencia se puede despreciar.

5) Hay N partículas en equilibrio a una presión p y a una temperatura T .

6) Cuando aparecen dos valores de θ a la misma temperatura, se interpretan como dos fases: el valor más alto corresponde a la fase líquida y el más bajo a la gaseosa. La existencia de dos fases se deduce de las hipótesis anteriores.

Necesitamos ahora algunas definiciones: f es la función de partición de un agujero ocupado, despreciando el efecto de los vecinos más próximos (es decir la función de partición de la partícula libre); $\eta = \exp(-\epsilon_0/kT)$ es el factor de Boltzmann correspondiente a la interacción entre la partícula que ocupa el centro de la celda y una de la primera celda. Además pondremos

$$\delta = f \zeta \tag{14}$$

$\bar{\theta}$ es la probabilidad promedio (sobre un largo período de tiempo) de que un agujero esté ocupado. Estas cantidades permiten hallar la relación entre la probabilidad de que un agujero central esté ocupado ($\bar{\theta}$) y la probabilidad de que esté vacío ($1 - \bar{\theta}$); esta relación es igual a la relación entre las funciones de partición correspondientes.

Dado que la elección de un agujero como central es arbitraria, pudo haberse elegido cualquiera de los lugares de la primera celda como centro (figura 5), por lo que la probabilidad promedio de que un lugar de la primera celda esté ocupado es igual a la probabili-

dad media de que el agujero central esté ocupado. De estas consideraciones se pueden deducir las relaciones entre $\bar{\theta}$ y f , entre $\bar{\theta}$ y δ , y entre f y δ . La que nos interesa es:

$$f = \delta \left(\frac{1+\delta}{1+\eta\delta} \right)^{z-1} \quad (15)$$

y como f es función monótona de ρ , y θ de δ , la relación

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} = 0 = \frac{\partial p}{\partial \delta} \quad (16)$$

que da la condición de dos fases, es equivalente a

$$\frac{\partial f}{\partial \delta} = 0 \quad (17)$$

Efectuando esta derivación, y eliminando δ entre la ecuación que resulta y la que da su relación con θ , se obtiene una relación entre η y θ :

$$\eta = \frac{\left(\theta + \frac{1}{z-2}\right)\left(1-\theta + \frac{1}{z-2}\right)}{\theta(1-\theta)} \quad (18)$$

En (16), obtener dos soluciones distintas para θ significa que hay dos valores de la densidad en equilibrio, es decir dos fases: en este caso, líquido y vapor. También (18) tiene dos soluciones, θ' y θ'' tales que

$$\theta' = 1 - \theta'' \quad (19)$$

Como para el punto crítico $\theta' = \theta''$, tenemos

$$\theta' = \theta'' = \theta_c = 1/2 \quad (20)$$

Con (20) en (18) se obtiene

$$\exp(-\varepsilon_0/kT_c) = \left(\frac{Z}{Z-2}\right)^2 \quad (21)$$

Como el segundo miembro es mayor que 1, ε_0 debe ser negativo, por lo tanto debe haber atracción entre las partículas, como se había supuesto en 1), suposición que ahora se justifica. Si hubiera repulsión en lugar de atracción, no podría satisfacerse (21), y no habría punto crítico. Se puede entonces llegar a la conclusión de que la existencia de dos fases en equilibrio es una consecuencia de la atracción entre las partículas. Tampoco podría haber punto crítico en una cadena lineal, pues debe ser $Z > 2$.

Para $Z = 8$, se llega a la relación

$$\frac{|\varepsilon_0|}{kT_c} \approx 0,57 \quad (22)$$

Kirkwood⁽¹⁷⁾ objetó esta relación, y a partir de la ecuación

$$\frac{\varepsilon_0}{kT_c} = \frac{K-2}{Z(1-\gamma)} \left(\frac{T_b}{T_c}\right) \quad (23)$$

(donde T_b es la temperatura de ebullición, K la constante de Trouton, γ el porcentaje de agujeros, Z , k , T_c y ε_0 tienen el mismo significado que antes), despreciando γ y estimando órdenes de magnitud, llega a la conclusión de que el valor correcto es, para $Z' = 8$

$$\frac{\varepsilon_0}{kT_c} \approx 1,42 \quad (24)$$

Sugería Kirkwood que no se pueden despreciar las vibraciones, pero se mostraba escéptico acerca de si valía la pena introducirlas para conservar el modelo.

2. INTRODUCCION DE LAS VIBRACIONES⁽¹⁸⁾

Como las partículas no vibrarán en un nivel cualquiera, sino en niveles que seguirán una distribución de energías muy angosta alrededor de una cierta energía media, no parece correcto reemplazar $\eta = \exp(\epsilon_0/kT)$ por η^V (V , función de partición del oscilador). Si se supone una interacción entre primeros vecinos con la forma de un potencial de Morse (figura 4), la introducción de las vibracio-

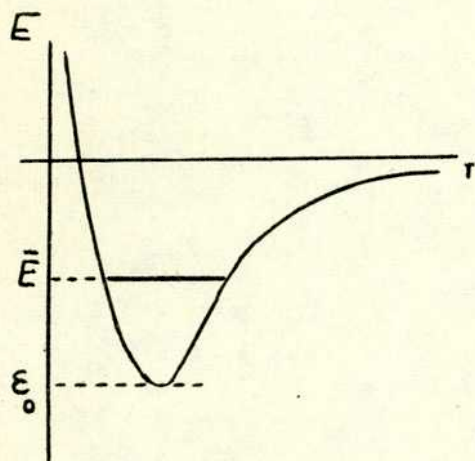


FIGURA 4: Interacción entre primeros vecinos representada por el potencial de Morse.

nes es equivalente a decir que las partículas no están vibrando en el fondo del pozo como se había supuesto, sino que vibran entre dos posiciones extremas, a una altura mayor, y a una distancia del fondo que dependerá de la temperatura.

La frecuencia de las vibraciones depende de la temperatura pues, cuando aumenta, la constante de fuerza debe decrecer.

Raman⁽¹⁹⁾ ha publicado una serie de trabajos en los cuales estudia muy cuidadosamente el calor específico

vibracional en sólidos. Su opinión es descartar todas las teorías elásticas como las de Debye, Born y Von Karman, Blackmann, etc., y retomar el punto de vista de Einstein. Da para ello una razón fundamental: es bien conocido el hecho de que el calor se propaga muy lentamente en un sólido, mientras que las ondas elásticas tienen velocidades de miles de metros por segundo. Suponiendo que en lugar de tener una sola frecuencia como en la teoría de Einstein, existen varias frecuencias (más precisamente, tantas como modos normales de vibración), y que grupos de átomos vibran unos respecto de otros con estas frecuencias distintas, el modelo conduce a la conclusión expe-

rimental de que a temperaturas muy altas la frecuencia media decrece al aumentar la temperatura; este comportamiento parece depender de la masa atómica.

Hemos supuesto entonces que la energía media vibracional es la energía media de la teoría de Einstein, y obtenemos la frecuencia de la siguiente manera: a partir de datos experimentales para el calor específico a una temperatura lo más alta posible, se determina la frecuencia de Einstein a esa temperatura. Suponemos luego que el decremento es lineal, con un cierto coeficiente. Extrapolamos la frecuencia a la temperatura crítica y, con ella, determinamos su energía media $\bar{\epsilon}$. ϵ_0/kT_c se obtiene a partir de

$$\exp\left[\frac{(\epsilon_0 - \bar{\epsilon})}{kT_c}\right] = \left(\frac{z}{z-2}\right)^2 \quad (25)$$

Hemos realizado cálculos para el Na, que tiene un peso atómico cercano al del Al, caso que Raman estudia. Suponiendo el mismo coeficiente de disminución para la frecuencia, se obtiene:

$$\nu_{(117,5 \text{ } ^\circ\text{K})} = 2,02 \cdot 10^{12} \text{ 1/seg} ; \quad \nu_{(2025 \text{ } ^\circ\text{K})} = 2,57 \cdot 10^{11} \text{ 1/seg}$$

$$\text{Si } z=8, \quad \epsilon_0/kT_c = 1,578 ; \quad \epsilon_0 = 4,35 \cdot 10^{-13} \text{ ergs}$$

Para el Br, al que atribuimos un coeficiente intermedio entre el del Cu y la Ag,

$$\nu_{(100 \text{ } ^\circ\text{K})} = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ 1/seg} ; \quad \nu_{(575 \text{ } ^\circ\text{K})} = 1,38 \cdot 10^{11} \text{ 1/seg}$$

$$\epsilon_0/kT_c = 1,578 ; \quad \epsilon_0 = 1,25 \cdot 10^{-13} \text{ ergs}$$

Además para el Br es posible verificar que, en orden de magnitud,

$\epsilon_c - \bar{E}$ es el calor de vaporización.

Los resultados de Kirkwood son más bajos porque él despreció γ . Esto no puede ser completamente correcto; para que la ecuación de Kirkwood reproduzca nuestros resultados, γ debe ser del orden del 10 %.

Analizando la incertidumbre en los valores de la frecuencia, se puede ver que variando una cifra entera en ν se altera apenas el tercer decimal en ϵ_0/kT_c . Por lo tanto la aproximación de la segunda cifra decimal permanece válida.

La introducción de las vibraciones en el modelo de Cernuschi y Eyring supera entonces las objeciones de Kirkwood, obteniéndose valores acordes con la experiencia.

3. EXTENSION A DOS COMPONENTES

Para el caso de dos componentes hay que ajustar las hipótesis de partida:

- 1) Las partículas se mueven en una estructura regular de agujeros, de manera tal que cada agujero, considerado como central, está rodeado por una celda de Z agujeros.
- 2) Existe una energía de interacción entre un agujero central ocupado y un agujero ocupado de la primera celda, $-\epsilon_{ij}$ ($i, j=1, 2; \epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$), y se debe a una fuerza atractiva.
- 3) Se puede despreciar la interacción entre dos agujeros ocupados de la primera celda (segundos vecinos).
- 4) Los agujeros son sólo puntos de la red desocupados. El número total de lugares en la red en una fase de volumen V es $n = V/\tau$, donde τ es el volumen de un lugar de la red. Si tenemos n_1 partículas de tipo 1, y n_2 de tipo 2, el número de puntos de la red desocupados es $n_0 = n - (n_1 + n_2)$. Si no hubiera interacción, la relación entre la probabilidad de que un punto de la red esté ocupado y la probabilidad de que esté vacío, sería igual a la relación $(n_1 + n_2)/n_0$.

Pero a temperatura constante, el número de agujeros desocupados decrece monótonamente a medida que aumenta la presión. Se puede por lo tanto escribir $(n_1 + n_2)/n_0 = \varphi(p)$. También $n_1/n_0 = \varphi'(p_1)$; $n_2/n_0 = \varphi'(p_2)$ donde p_1 y p_2 son las presiones parciales de las componentes 1 y 2; φ y φ' aumentan monótonamente con p . Se define una cierta cantidad θ como la probabilidad de que un agujero de la red esté ocupado (θ_1 , por partículas 1; θ_2 por partículas 2). θ es entonces proporcional a la densidad. Para valores dados de $(n_1 + n_2)$ y τ , V es inversamente proporcional a la densidad.

5) Se representa la interacción media sobre un agujero ocupado de la primera celda debida a las partículas exteriores a ella y a los otros primeros vecinos de la propia celda, mediante un factor ζ en la función de partición. ζ aumenta monótonamente con la densidad, pero muy lentamente; por lo tanto se desprecia esta dependencia en primera aproximación, al tomar su derivada respecto de la densidad.

ζ_1 es la interacción sobre partículas 1; ζ_2 sobre partículas 2.

6) Hay $n = n_1 + n_2$ partículas en equilibrio a una presión p y una temperatura T .

7) Cuando aparezcan dos valores diferentes de θ (dos densidades) en equilibrio a la misma presión y temperatura, deben ser interpretados como dos fases. Definamos:

f_1, f_2 funciones de partición de un agujero ocupado por una partícula 1 ó 2.

$\gamma_{ij} = \exp(\epsilon_{ij}/kT)$; ($i=1,2$; $j=1,2$) factores de Boltzmann que representan la interacción entre el agujero central ocupado por una partícula i y un agujero de la primera celda ocupado por una partícula j . Cada uno de los lugares indicados en la figura 5 puede ser considerado como agujero central; el punto Ω es el agujero central

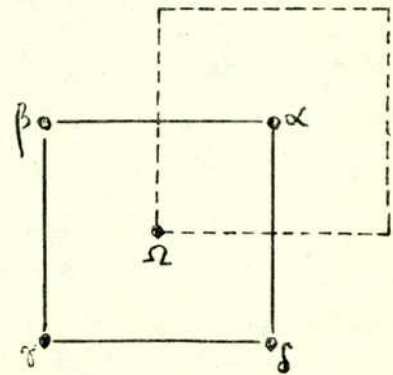


FIGURA 5: Primera celda alrededor del agujero central Ω , y alrededor de α .

de la celda $\alpha, \beta, \gamma, \delta$; y el punto α es también centro de una celda a la que pertenece Ω . Las funciones de partición referidas al agujero central Ω , dependiendo respectivamente de que esté vacío (o) u ocupado por una partícula de tipo 1 ó de tipo 2, son:

$$\begin{aligned} F_{\Omega,0} &= (1 + f_1 \zeta_1 + f_2 \zeta_2)^z \\ F_{\Omega,1} &= f_1 (1 + f_1 \zeta_1 \eta_{11} + f_2 \eta_{12} \zeta_2)^z \\ F_{\Omega,2} &= f_2 (1 + f_1 \zeta_1 \eta_{12} + f_2 \zeta_2 \eta_{22})^z \end{aligned} \quad (26)$$

Si el agujero α se considera como central, según que el agujero Ω esté vacío u ocupado por partículas 1 ó 2, las funciones de partición serán:

$$\begin{aligned} F_{\alpha,0} &= 1 + f_1 \zeta_1 + f_2 \zeta_2 \\ F_{\alpha,1} &= f_1 \zeta_1 (1 + f_1 \zeta_1 \eta_{11} + f_2 \zeta_2 \eta_{12}) \\ F_{\alpha,2} &= f_2 \zeta_2 (1 + f_1 \zeta_1 \eta_{12} + f_2 \zeta_2 \eta_{22}) \end{aligned} \quad (27)$$

Definamos además

$$\delta_1 = f_1 \zeta_1 \quad ; \quad \delta_2 = f_2 \zeta_2 \quad (28)$$

Las relaciones entre las probabilidades de que el agujero central esté ocupado o vacío están dadas por las relaciones entre las funciones de partición correspondientes.

Lo mismo pasa cuando se toma α como agujero central, y ambas relaciones deben ser iguales, puesto que la elección de un agujero como central es arbitraria.

De (26), (27) y (28):

$$\frac{\theta_2}{\theta_0} = \frac{f_1(1 + \bar{\delta}_1 \eta_{11} + \delta_2 \eta_{12})^z}{(1 + \bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2)^z} = \frac{\delta_2(1 + \delta_1 \eta_{11} + \delta_2 \eta_{12})}{1 + \bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2} \quad (29)$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_0} = \frac{f_2(1 + \bar{\delta}_1 \eta_{12} + \delta_2 \eta_{22})^z}{(1 + \delta_1 + \delta_2)^z} = \frac{\delta_2(1 + \bar{\delta}_1 \eta_{12} + \bar{\delta}_2 \eta_{22})}{1 + \delta_1 + \delta_2} \quad (30)$$

$$f_1 = \delta_1 \left(\frac{1 + \delta_1 + \delta_2}{1 + \delta_1 \eta_{11} + \delta_2 \eta_{12}} \right)^{z-1} \quad (31)$$

$$f_2 = \delta_2 \left(\frac{1 + \bar{\delta}_1 + \bar{\delta}_2}{1 + \delta_1 \eta_{12} + \bar{\delta}_2 \eta_{22}} \right)^{z-1} \quad (32)$$

Dado que f_1 es una función monótona de p_1 , δ_1 de θ_1 , f_2 de p_2 y δ_2 de θ_2 , para una temperatura dada (es decir para η_{ij} dados) las ecuaciones (29) a (32) darían p_1 y θ_1 , p_2 y θ_2 como funciones de los parámetros δ_1 y δ_2 .

Supongamos que a una temperatura dada sólo una de las componentes, por ejemplo la de tipo 1, varía. Como en primera aproximación se desprecia la dependencia de ζ respecto de la densidad, podemos decir que sólo θ_1 varía.

Deseamos ahora hallar bajo qué condiciones dos valores distintos de θ_1 pueden estar en equilibrio con un valor de θ_2 , a la misma temperatura y presión parcial p_1 ; supongamos V constante, y que θ_1 varía a expensas de θ_0 , pero no a expensas de θ_2 ; es decir, la componente 2 es fija, y se agregan partículas 1 ($\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 = 1$).

La ecuación

$$\frac{\partial p_1}{\partial \theta_1} = 0 \quad (33)$$

debe tener dos soluciones distintas, que coincidirán a una cierta temperatura crítica. (33) es equivalente a

$$\frac{\partial f_1}{\partial \delta_1} = 0 \quad (34)$$

Pero esta derivación no puede ser llevada a cabo directamente a partir de la expresión (31), porque δ_2 no es constante.

De (29) y (30), reemplazando $\theta_0 = 1 - \theta_1 - \theta_2$

$$\theta_1 = \frac{\delta_1 (1 + \delta_1 \eta_{11} + \delta_2 \eta_{12})}{(1 + \delta_1 + \delta_2) + \delta_1 (1 + \delta_1 \eta_{11} + \delta_2 \eta_{12}) + \delta_2 (1 + \delta_1 \eta_{12} + \delta_2 \eta_{22})} \quad (35)$$

$$\theta_2 = \frac{\delta_2 (1 + \delta_1 \eta_{12} + \delta_2 \eta_{22})}{(1 + \delta_1 + \delta_2) + \delta_1 (1 + \delta_1 \eta_{11} + \delta_2 \eta_{12}) + \delta_2 (1 + \delta_1 \eta_{12} + \delta_2 \eta_{22})} \quad (36)$$

$$\delta_2 = \frac{(1 - 2\theta_2)(1 + \delta_1 \eta_{12}) \pm \sqrt{(1 - 2\theta_2)^2 (1 + \delta_1 \eta_{12})^2 + 4\eta_{22}(1 - \theta_2)(1 + 2\delta_1^2 \eta_{11})}}{2\eta_{22}(\theta_2 - 1)} \quad (37)$$

Como la expresión que figura bajo la raíz cuadrada es positiva y $\theta_2 < 1$, solamente el signo menos del radical tiene significado físico, puesto que δ_2 es una función de partición (una función exponencial) y por lo tanto debe ser positiva.

Reemplazando δ_2 en (31), se obtiene $f_1(\delta_1, \theta_1, \eta_{ij})$, Pero ahora es prácticamente imposible trabajar con la expresión que surge de (34). Hemos preferido resolver el problema numéricamente. Para simplificar los cálculos hemos supuesto $\eta_{11} = \eta_{22} = 1$, es decir que existe interacción solamente entre partículas de especie diferente. Ha-

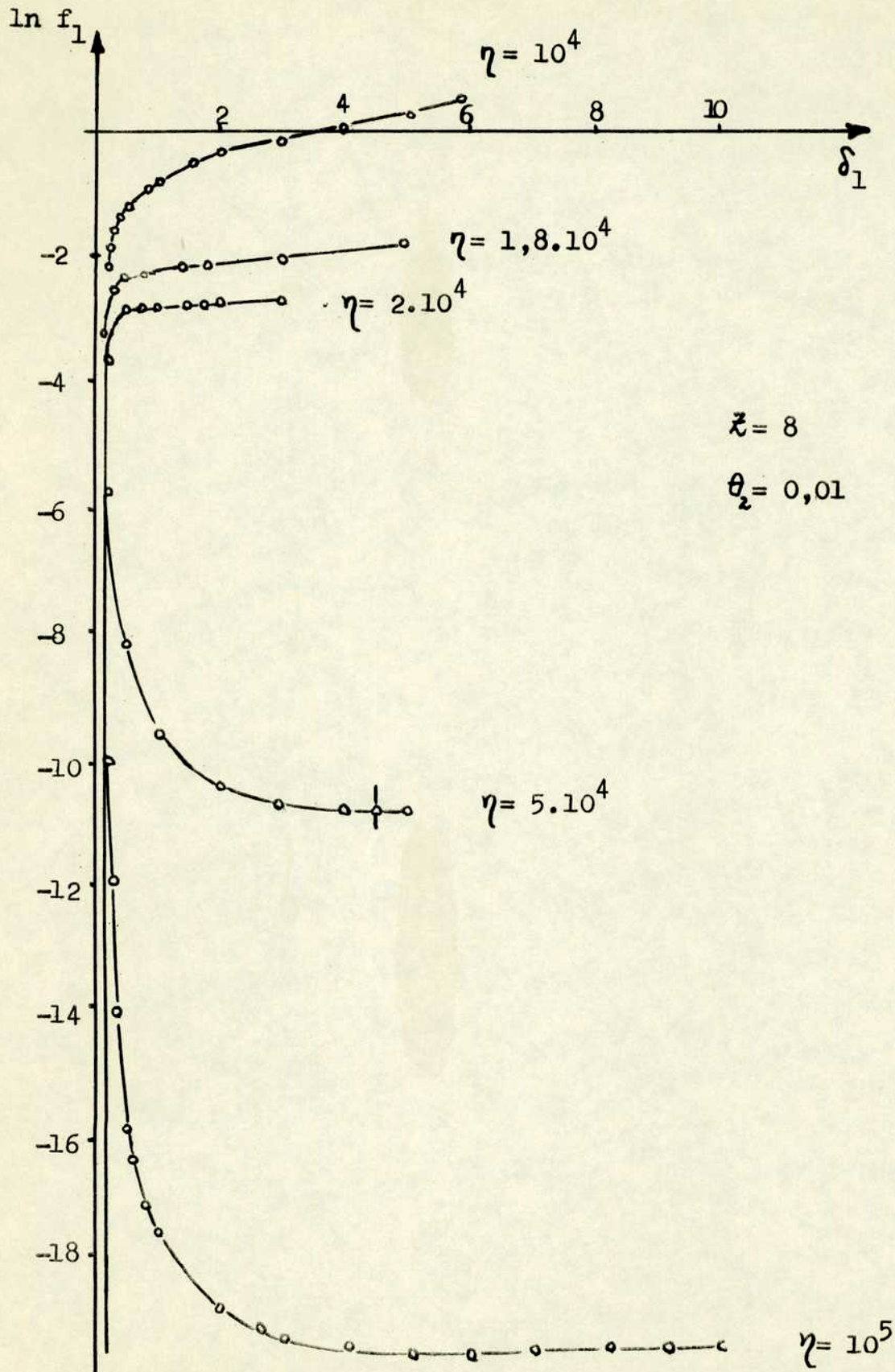


FIGURA 6: Algunas curvas para $\ln f_1$ en función de δ_1 , tomando distintos valores de η

TABLA I: Variación del $\ln f_1$ con δ_1 y δ_2 , para $\eta=10^5$ y $\theta_2=0,01$.

δ_1	δ_2	$\ln f_1$
10^{-5}	0,005089	-55,1174
10^{-4}	0,000928	-40,9926
10^{-3}	0,000101	-23,7494
10^{-2}	0,000013	-10,3266 $\rightarrow \theta_1 = 0,0221$
0,1	0,000025	-10,5920
0,2	0,000048	-12,9102
0,3	0,000072	-14,3451
0,4	0,000095	-15,3062
0,5	0,000119	-16,0242
0,6	0,000143	-16,5731
0,8	0,000190	-17,3605
1	0,000238	-17,6139
2	0,000475	-19,0699
3	0,000712	-19,4399
4	0,000950	-19,5810
5	0,001187	-19,6290
5,5	0,001306	-19,6347 $\rightarrow \theta_1 = 0,5000$
6	0,001424	-19,6339
7	0,001662	-19,6185
8	0,001899	-19,5894
9	0,002137	-19,5557
10	0,002374	-19,5164

llamos por tanteo las curvas críticas para valores distintos de θ_2 . El valor crítico de $\eta = \eta_{12}$ puede ser acotado perfectamente. Por ejemplo, para $\theta_2=0,01$ y $\lambda=8$ realizamos el cálculo para $\eta=10^8, 10^6, 10^5, 10^4$. Encontramos que el valor crítico está entre los dos últimos valores de η ; y por aproximaciones sucesivas, obtenemos que

corresponde a la curva de $\eta = 1,8 \cdot 10^4$. La Fig. 6 muestra algunas curvas del $\ln f_i$ en función de δ_i , para distintos valores de η . Tienen el comportamiento esperado. La tabla I es un ejemplo de tabla de valores para construir las curvas dibujadas en la Fig. 6. Para $\theta_2 = 0,005$, comenzamos a partir de 10^5 , luego efectuamos los cálculos para $1,2 \cdot 10^4$ y 10^4 . Acotando, obtuvimos el valor crítico $1,1 \cdot 10^4$.

Para $\theta_2 = 0,001$, $\eta = 0,9 \cdot 10^4$ (ver tabla II).

TABLA II: Valores críticos de T y θ_1 , para diferentes valores de θ_2 y $Z=8$.

θ_2	η_c	ϵ/kT_c	θ_{1c}
0,01	$1,8 \cdot 10^4$	9,85	0,460
0,005	$1,1 \cdot 10^4$	9,30	0,499
0,001	$0,9 \cdot 10^4$	9,10	0,500

Debemos hacer notar que para obtener los resultados de la tabla I, debimos forzosamente calcular a mano la raíz cuadrada de la fórmula (37), puesto que necesitamos 26 cifras para el radicando. Esto significa que, de haber hecho estos cálculos en la computadora, no era suficiente adoptar la aritmética de doble precisión, sino que habría sido necesario introducir una subrutina especial de triple precisión para el cálculo de la raíz cuadrada.

En resumen:

Introduciendo las vibraciones en el modelo de Cernuschi y Eyring, se obtienen resultados acordes con los datos experimentales.

En el caso de dos componentes, suponiendo que existe interacción solamente entre partículas de especie distinta, se encuentra que la temperatura crítica aumenta al disminuir la concentración de la componente fija.

III-SOLUCIONES DE ELECTROLITOS FUERTES

1-SOBRE LA TEORIA DE DEBYE-HUCKEL

Luego de la primitiva teoría de Milner para electrolitos fuertes, la teoría de Debye-Hückel⁽²⁰⁾, que le sigue a pocos años de distancia, continúa siendo la referencia básica a la que se remiten los autores que trabajan en el tema hasta el presente. Esa teoría es válida sólo para el caso límite de soluciones extremadamente diluidas, y se basa en la siguiente hipótesis fundamental: si $\psi(r)$ es el potencial a la distancia r de un ion positivo de carga $z\epsilon$, la densidad de carga eléctrica ρ a esa distancia es, utilizando el principio de Boltzmann:

$$\rho = -nz\epsilon \left(e^{z\epsilon\psi(r)/kT} - e^{-z\epsilon\psi(r)/kT} \right) = -2nz\epsilon \operatorname{Sh} \frac{z\epsilon\psi(r)}{kT} \quad (38)$$

donde n es el número de iones positivos o negativos por centímetro cúbico. (La teoría se ha desarrollado originalmente para electrolitos simétricos). Introduciendo ρ en la ecuación de Poisson, se obtiene la llamada ecuación de Poisson-Boltzmann:

$$\Delta\psi(r) = -\frac{4\pi\rho}{D} = \frac{8nz\epsilon\pi}{D} \operatorname{Sh} \frac{z\epsilon\psi(r)}{kT} \quad (39)$$

D es aquí la constante dieléctrica del solvente. Si $z\epsilon\psi(r)/kT \ll 1$, la ecuación (39) se puede escribir de la siguiente manera:

$$\Delta\psi(r) = \frac{8\pi n z^2 \epsilon^2}{DkT} \psi(r) = \kappa^2 \psi(r) \quad (40)$$

con

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi n z^2 \epsilon^2}{DkT}} \quad (41)$$

Este parámetro tiene dimensiones de recíproca de una longitud, y se

relaciona con magnitudes medibles experimentalmente (coeficientes de actividad, coeficientes osmóticos, calores de dilución, etc.). $1/\kappa$ representa el llamado radio de la atmósfera iónica.

Cuando en la teoría se considera a los iones como cargas puntuales, aún para concentraciones bajas ($m=0,002$ para soluciones uni-univalentes), hay desviaciones apreciables respecto de los datos experimentales, y vale sólo en el caso límite de soluciones infinitamente diluidas. Se logra mejorar la situación introduciendo una constante a que se denomina distancia media de acercamiento mínimo entre dos iones; esta constante fué introducida originalmente para representar el tamaño de los iones, pero este significado se ha ido perdiendo, siendo considerado apenas un parámetro del que se dispone para ajustar los datos experimentales⁽²⁶⁾. Es nuestra intención retomar en parte el significado físico de a , pero recordando la existencia de los fenómenos de hidratación iónica.

La solución más general con simetría esférica para la ecuación (40), y que además no sea infinita para $r=\infty$, es

$$\psi(r) = \frac{A}{r} e^{-\kappa r} \quad (r \geq a) \quad (42)$$

Pero como dentro de la esfera de radio a no puede existir otro ion, para $r \leq a$, se cumple:

$$\psi(r) = \frac{ze}{rD} + B \quad (43)$$

siendo B el potencial constante producido por la atmósfera iónica en el interior de la esfera de radio a .

Las constantes A y B se obtienen igualando las expresiones de ψ y sus derivadas para $r = a$, obteniéndose finalmente

$$\psi(r) = \frac{ze}{D} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{1 + \kappa a} \quad (r > a) \quad (44)$$

Aunque la teoría de Debye-Hückel ha obtenido éxitos realmente notables al predecir leyes-límites, sus fundamentos físicos han sido objetados por varios autores⁽²¹⁻²⁴⁾. Kirkwood, por ejemplo⁽²³⁾⁽²⁴⁾ ha mostrado que si se desarrolla en serie el potencial de cada ion, en función de las cargas, la aproximación de primer orden da exactamente los resultados de Debye-Hückel. Aunque este desarrollo no puede tener ningún sentido físico, es de esperar que reducir la concentración sea un proceso equivalente.

Hay casos particulares en los que la teoría de Debye-Hückel falla. Por ejemplo, atribuye valores de α muy pequeños o negativos a sales como el NO_3K y IO_3K , valores en contradicción con cualquier sentido físico que se pretenda dar al parámetro.

Entre las teorías más recientes podemos mencionar las de Devanathan⁽²⁵⁾, que parte de una idea de Frank y Thompson⁽²⁶⁾; la de Salpeter⁽²⁷⁾, con un enfoque completamente diferente, que trata la solución como una solución de partículas cargadas negativamente en un medio homogéneo positivo; y la de Cohn⁽²⁸⁾ que utiliza un formalismo muy parecido al propuesto en 1941⁽¹⁶⁾.

De los desarrollos que siguieron al de Debye-Hückel, los más importantes son el de Gronwall, La Mer y Sandved⁽²⁹⁾, que tomaron más términos para la función ψ de la ecuación (39); y la teoría de la asociación iónica de Bjerrum⁽³⁰⁾.

La fórmula (38) implica que el potencial en un punto que dista r de un ion positivo no varía si en dicho punto se coloca un ion positivo o negativo. Ahora bien, el potencial en un punto de la solución depende de la distribución de los iones a su alrededor, y ésta se modificará de manera diferente según que se coloque en el punto considerado un ion positivo o negativo, o ninguno. Es en vista de esto que nos interesa considerar especialmente lo que ocurre a corta distancia de un ion considerado. Es evidente que estas interacciones a corta distancia no modificarán la situación a concentraciones muy

bajas, puesto que en los alrededores de un ion no habrá otros iones y por lo tanto la existencia de un ion positivo o negativo no podrá afectarles. Pero a medida que el encontrar un ion en la cercanía inmediata de otro se haga más probable, podemos esperar que su consideración comience a pesar.

2. DESARROLLO DE LA TEORIA

Frank y Thompson⁽²⁶⁾ han señalado que la teoría de Debye-Hückel es una teoría de interacciones de largo alcance, que falla precisamente cuando los fenómenos de corto alcance compiten con ellas.

El modelo que estamos aplicando supone que una solución electrolítica es en cierto modo una estructura deformable de agujeros que pueden ser ocupados por iones positivos o negativos, o bien por partículas de solvente (en este caso los "lugares vacíos") que pueden moverse de agujero en agujero.

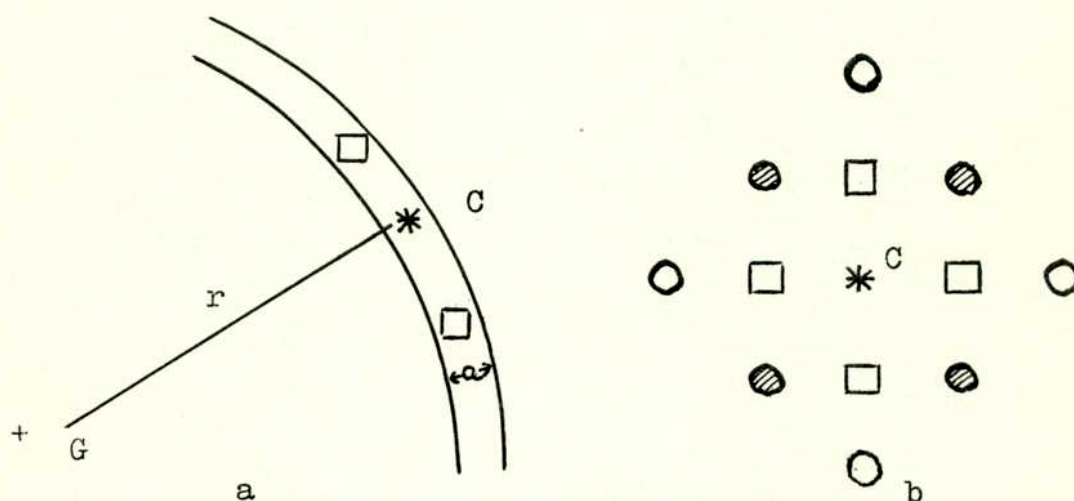


FIGURA 7: Capas esféricas concéntricas alrededor de un ion positivo; C, celda central; □, primeros vecinos.

Nos ocuparemos de electrolitos simétricos que supondremos totalmente disociados, y a bajas concentraciones (pequeña interacción entre primeros vecinos), aunque el desarrollo completo de la teoría permite el tratamiento de soluciones concentradas.

Consideremos capas esféricas concéntricas de espesor a alrededor de un ion positivo (Fig. 7-a)

Dividimos cada una de las capas esféricas en celdas de volumen a^3 , de manera tal que una cualquiera de ellas tiene p celdas primeras vecinas en la misma capa. Como el número de celdas vecinas no afectará cualitativamente los resultados de la teoría, tomaremos $p = 4$ para simplificar los cálculos (figura 7-b).

Nos limitaremos a considerar las interacciones de cada ion de una capa esférica con sus primeros vecinos. De todas maneras, tomaremos implícitamente las interacciones medias de todos los demás iones pertenecientes a la misma capa esférica; además, las interacciones coulombicas de largo alcance están parcialmente "pantalladas" por los iones vecinos que en promedio serán de signo opuesto al ion central.

Para calcular la densidad de carga $\rho(r)$, tomaremos por lo tanto en cuenta los siguientes factores:

a) $\Psi(r)$, el potencial a la distancia r de un ion positivo, producido por toda la distribución de carga menos la de la capa esférica considerada.

b) La interacción entre un ion en la celda central y sus primeros vecinos en la misma capa esférica. Tomamos sólo un anillo de cuatro celdas vecinas.

c) Un potencial γ que representa el potencial medio producido por los iones restantes de la capa esférica, sobre cada una de las celdas vecinas.

Definamos los siguientes factores de Boltzmann:

$$\xi(r) = \exp(-ze\Psi(r)/kT) \quad ; \quad \eta = \exp(-ze^2u/kT)$$

$$\zeta = \exp(-\gamma ze/kT) \quad ; \quad \delta = \xi\zeta$$

(45)

donde:

$\xi(r)$ corresponde al potencial Ψ a una distancia r de un ion positi-

vo que actúa sobre otro ion positivo; η representa la interacción entre dos iones primeros vecinos del mismo signo, y ξ la interacción media entre los iones fuera del primer anillo y un ion positivo en las celdas del primer anillo

Con las hipótesis y definiciones mencionadas, las probabilidades de que la celda central esté respectivamente ocupada por un ion positivo o negativo, o vacía son, salvo un factor de proporcionalidad:

$$\begin{aligned} f_+ &= \xi(1 + \delta\eta + \delta^{-1}\eta^{-1})^4 \\ f_- &= \xi^{-1}(1 + \delta\eta^{-1} + \delta^{-1}\eta)^4 \\ f_0 &= (1 + \delta + \delta^{-1})^4 \end{aligned} \quad (46)$$

$\rho(r)$ se expresa entonces como:

$$\rho(r) = \frac{zeN}{a^3} \frac{f_+ - f_-}{V/a^3 f_+ + f_- + f_0} = ze n \frac{f_+ - f_-}{f_+ + f_- + f_0} \quad (47)$$

donde N es el número de iones positivos o negativos en la solución y V el volumen de la solución.

De (46) y (47):

$$\rho(r) = ze n \left[\xi(1 + \delta\eta + \delta^{-1}\eta^{-1})^4 - \xi^{-1}(1 + \delta\eta^{-1} + \delta^{-1}\eta)^4 \right] / \Phi \quad (48)$$

siendo:

$$\Phi = \xi(1 + \delta\eta + \delta^{-1}\eta^{-1})^4 + \xi^{-1}(1 + \delta\eta^{-1} + \delta^{-1}\eta)^4 + (1 + \delta + \delta^{-1})^4$$

Si se desprecia la interacción entre primeros vecinos, es decir $\eta = 1$:

$$\rho(r) = ze n (\xi - \xi^{-1}) / 3 \quad (49)$$

La expresión que usan Debye y otros autores para ρ , es la relación (49), sin el divisor 3. Esto se debe a que ellos toman el factor de Boltzmann ξ como la expresión de una probabilidad, siendo ese factor sólo proporcional a la probabilidad y no consideran explícitamente la posibilidad de celdas vacías.

Como antes, cualquiera de las celdas de la capa esférica puede ser tomada como celda central. Análogamente a los desarrollos que hicimos en el capítulo II, se pueden tomar las expresiones así obtenidas para f_+ , f_- y f_0 e igualarlas con (46), obteniendo

$$\xi = \delta (1 + \delta + \delta^{-1})^3 / (1 + \delta\eta + \delta^{-1}\eta^{-1})^3 \quad (50)$$

Despejando δ de (50) y reemplazando en (48), se llega a una ecuación de Poisson, válida también para electrolitos concentrados, que depende del parámetro η .

De la fórmula (50), se ve que para $\eta=1$, $\delta=\xi$; desarrollando en serie de Taylor alrededor de $\eta=1$:

$$\delta = \xi + \left(\frac{\partial \delta}{\partial \eta}\right)_{\eta=1} (\eta-1) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=1} (\eta-1)^2 \quad (51)$$

Con esta aproximación, y tomando los dos primeros términos de la serie de Taylor para ξ

$$\xi \approx 1 - \alpha \epsilon \psi / kT = 1 - \alpha \quad (52)$$

se obtiene de (48) una expresión para la densidad de carga, que se reemplaza luego en la ecuación de Poisson. Esto permite definir una cantidad κ que tiene el mismo papel que la de Debye (recíproca de la longitud característica); los valores de ambas coinciden en el caso límite, salvo un factor de normalización, ya mencionado. La expresión para κ es:

$$\kappa^2 = 8\pi z^2 \epsilon^2 n (8\eta - 5) / 9DkT \quad (53)$$

Pero aparece una limitación no satisfactoria para los valores que η pueda asumir en (52). Tratamos por lo tanto de extender el alcance del desarrollo original para evitar esa limitación.

La fórmula (53) ha sido obtenida a partir de (51) considerando sólo el término de primer orden. Incluyendo el término de segundo orden:

$$\delta = (1-x) + (-2x)(\eta-1) + \frac{1}{2}(2-8x)(\eta-1)^2 \quad (54)$$

dado que, de (49):

$$\left(\frac{\partial \delta}{\partial \eta}\right)_{\eta=1} = \xi^2 - 1 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 \delta}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=1} = 2 - 8x \quad (55)$$

Resulta conveniente escribir (54) de la siguiente manera:

$$\delta = (\eta^2 - 2\eta + 2) - x(4\eta^2 - 6\eta + 3) \quad (56)$$

Análogamente

$$\delta^{-1} = (\eta^2 - 2\eta + 2) + x(4\eta^2 - 6\eta + 3) \quad (57)$$

Reemplazando (55) y (56) en (48), tomando en cuenta (50), y despreciando los términos en x^2 :

$$\rho = \frac{z\epsilon n \left\{ A^{4/3} [1 - (4Bx/3) + x/3] - A^{-4/3} [1 + (4Bx/3) - x/3] \right\}}{1 + A^{4/3} [1 - (4Bx/3) + x/3] + A^{-4/3} [1 + (4Bx/3) - x/3]} \quad (58)$$

donde

$$A = \eta^2 - 2\eta + 2 \quad ; \quad B = (4\eta^2 - 6\eta + 3) / A \quad (59)$$

Desarrollando ρ en serie de Taylor, y reemplazando en la ecuación de Poisson

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi z^2 \epsilon^2 n (A^{4/3} - A^{-4/3})}{D(1 + A^{4/3} + A^{-4/3})} + \frac{4z^2 \epsilon^2 n \pi (4B-1)(4 + A^{4/3} + A^{-4/3})}{3DkT(1 + A^{4/3} + A^{-4/3})} \psi \quad (60)$$

que, mediante un simple cambio de variable, se reduce a:

$$\Delta\psi = \kappa^2 \psi$$

donde:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi z^2 \epsilon^2 n (4B-1)(4 + A^{4/3} + A^{-4/3})}{3DkT(1 + A^{4/3} + A^{-4/3})} \quad (61)$$

En el caso límite $A=1$, $B=1$, por lo que κ coincide una vez más con la expresión de Debye (salvo la normalización). Pero ahora κ es real para cualquier valor de η .

Siguiendo aproximaciones usuales ⁽³²⁾⁽³³⁾, relacionamos κ con valores experimentales.

Calculamos el trabajo necesario para cargar un ion, considerando el potencial (ψ_b) sobre una esfera de radio a , y una carga instantánea $\lambda z e$ ($0 \leq \lambda \leq 1$). Repitiendo ese proceso para cada ion (lo que es equivalente a cargar todos al mismo tiempo, ver referencia ⁽²¹⁾, pág. 407), la energía potencial de la solución está dada por:

$$W = 2N \int_0^1 z e \psi_b(\lambda z e) d\lambda$$

Tomando en cuenta (57),

$$W = \frac{-4z^3 \epsilon^3 N S}{D} \int_0^1 \frac{\lambda^2 [(4B-1)(4 + A^{4/3} + A^{-4/3})]^{1/2}}{1 + A^{4/3} + A^{-4/3} + 2z e a S \lambda [(4B-1)(4 + A^{4/3} + A^{-4/3})]^{1/2}} d\lambda \quad (62)$$

donde A y B están dados por (59), salvo que se reemplaza $z\epsilon$ en η por la carga instantánea $\lambda z\epsilon$, y $S = (\pi n / 3DkT)^{1/2}$.

Definamos

$$P = 1 + A^{4/3} + A^{-4/3} \quad ; \quad \Omega = (4B-1)(P+3) \quad (63)$$

$$b = 2z\epsilon a \lambda S \quad ; \quad Q = P + b\sqrt{\Omega}$$

La expresión (62) se puede escribir entonces en forma compacta:

$$W = -\frac{4z^3\epsilon^3 NS}{D} \int_0^1 \frac{\sqrt{\Omega} \lambda^2 d\lambda}{Q} \quad (64)$$

Calculemos, por ejemplo, a partir de W , coeficientes de actividad f para la solución; estas cantidades se pueden medir, y por lo tanto obtendremos información a partir de ellas. Dado que $\ln f = \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial N}$, de (63) y (64):

$$\ln f = b_1 y_1 + b_2 y_2 + b_3 y_3 \quad (65)$$

donde

$$b_1 = -\frac{4z^3\epsilon^3}{DkT} \left(S + n \frac{\partial S}{\partial n} - \frac{nS}{D} \frac{\partial D}{\partial n} \right)$$

$$b_2 = -\frac{2z^3\epsilon^3 nS}{DkT}$$

$$b_3 = -2b_2$$

$$y_1 = \int_0^1 \frac{\sqrt{\Omega} \lambda^2 d\lambda}{Q}$$

$$y_2 = \int_0^1 \frac{\partial \Omega / \partial n \lambda^2 d\lambda}{Q \sqrt{\Omega}} \quad (66)$$

$$y_3 = \int_0^1 \frac{\left\{ \sqrt{\Omega} \frac{\partial P}{\partial n} + b\Omega \left(\frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial n} + \frac{1}{S} \frac{\partial S}{\partial n} \right) + \frac{1}{2} b \frac{\partial \Omega}{\partial n} \right\} \lambda^2 d\lambda}{Q^2}$$

Estas integrales son calculables, dados u , a , $\partial u / \partial n$ y $\partial a / \partial n$. Todas las otras cantidades se pueden determinar experimentalmente.

3. LA ENERGIA DE INTERACCION $z^2 \epsilon^2 u$ Y LA DISTANCIA DE ACERCAMIENTO MINIMO a .

Hemos intentado ajustar u y a para reproducir los datos experimentales de coeficientes de actividad, de manera tal que esos parámetros se puedan utilizar para calcular otras magnitudes físicas comparables con la experiencia (ver más adelante: calores de dilución). Tomamos como primera aproximación para calcular u la que resulta de suponer que dos iones primeros vecinos a la distancia a interactúan coulombicamente⁽²⁶⁾⁽³¹⁾. Con los datos así obtenidos para a calculamos u en (65). Para ambos cálculos utilizamos la fórmula de Simpson en las integrales (dividir en 10 partes el intervalo de integración resultó una aproximación suficiente), y los parámetros buscados se obtienen por una interpolación de cuatro puntos con la fórmula de Lagrange. Ajustamos la constante dieléctrica de la solución a 25 °C, basándonos en los datos de Hasted, Ritson y Collie⁽³⁴⁾, coherentes con estimaciones teóricas posteriores⁽³⁵⁾. La fórmula usada para D es $D = D_0 + 2\mu c$ (D_0 , constante dieléctrica del agua; μ , un coeficiente que depende de cada ion; c , concentración). Hasted, Ritson y Collie proporcionan en realidad datos para concentraciones superiores a las que nos interesan, pero Satch⁽³⁶⁾ muestra que la misma pendiente 2μ es válida desde $c=0$ hasta $c=2m$, donde hay un punto crítico. Debido a la falta de datos experimentales, tomamos la fórmula anterior para otras temperaturas, con el mismo μ y para D_0 la constante dieléctrica del agua a la temperatura correspondiente. Para los coeficientes de actividad adoptamos los valores de las tablas que

figuran en la referencia⁽³⁷⁾

No es posible ajustar los datos experimentales de los coeficientes de actividad con valores constantes de a en un rango de 3 a 10A. Los valores de a que permiten un ajuste satisfactorio son aquellos obtenidos en un cálculo preliminar tomando en η una interacción coulombiana.

La figura 8 muestra u en función de m (molalidad) para los cloruros alcalinos a 25 °C. $z^2 e^2 u$ es del orden de 10^{-14} ergs, diez veces

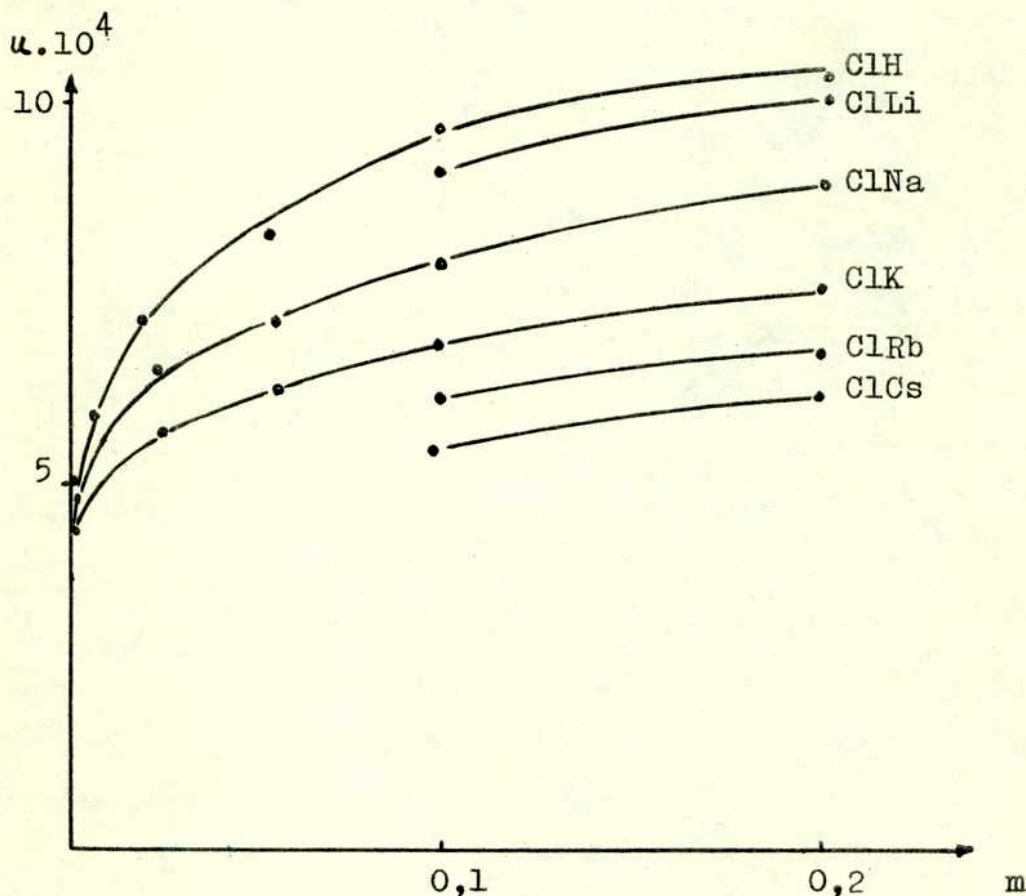


FIGURA 8: Variación de u con la concentración.

menor que la energía de interacción entre primeros vecinos en el equilibrio líquido-vapor (capítulo II); y dos órdenes menor que las interacciones ion-dipolo y dipolo-dipolo⁽³⁸⁾. Esto último es razonable, puesto que los iones hidratados ven forzosamente neutralizada su interacción mutua, por lo menos en parte.

A igual concentración, hay mayor interacción entre los cationes más pequeños, en acuerdo con el hecho experimental de que la depresión de la constante dieléctrica es mayor para ellos que para los cationes mayores. Cuanto mayor sea α , más nos apartamos de la situación física que se presenta en el agua pura ($\eta = 1$ por definición), es decir más perturbada se verá la estructura del agua por la introducción de iones; y la perturbación es mayor para los cationes pequeños, que destruyen en mayor grado la estructura del agua.

El aumento de α con la concentración significa un aumento de orden local. Podemos esperar que este aumento sea menos que lineal, de otra manera no podría conducir a un efecto de saturación. Este efecto se produce por una limitación física sobre el orden local, que no puede crecer indefinidamente.

El gráfico sugiere adoptar para α una función del tipo

$$\alpha = k' \sqrt[n]{m} \quad n \approx 6 \quad (67)$$

Efectivamente, si representamos $\log \alpha$ en función de $\log m$ obtenemos una recta; la figura 9 muestra, por ejemplo, la que corresponde al ClNa. Computando las pendientes de las rectas para las sales estudiadas, se obtiene para todas ellas $n \approx 6$. En la tabla III se ven los valores de k' para los cloruros alcalinos.

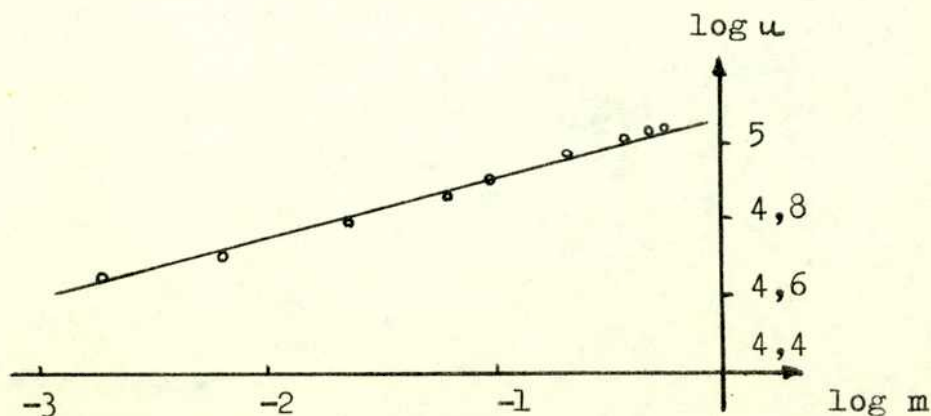


FIGURA 9: $\log \alpha$ en función del $\log m$.

TABLA III:Valores de k' para los cloruros alcalinos.

sal	$k' *$
ClH	$1,26.10^5$
ClLi	$1,10.10^5$
ClNa	$1,05.10^5$
ClK	$9,77.10^4$
ClRb	$8,71.10^4$
ClCs	$7,45.10^4$

$k' *$ figura en las unidades adecuadas para que, siendo m la molaridad, $z^2 \epsilon^2 u$ resulte en ergs.

La tabla IV muestra valores de u a distintas temperaturas para ClK a $m=0,1$ y $m=0,2$ y para ClNa a la concentración $m=0,1$. Observemos que por ejemplo a 25°C , kT es del orden de 4.10^{-14} ergs; es decir que para $m=0,1$, $z^2 \epsilon^2 u$ no es de ninguna manera despreciable frente a kT . Sacaremos de la tabla IV los valores de $\partial u / \partial T$ para $m=0,1$, valores que necesitaremos más adelante. Para el ClK, $\partial u / \partial T = 300$ y para el ClNa $\partial u / \partial T = 500$ (en unidades tales que $z^2 \epsilon^2 u$ resulta en ergs).

Para cualquier temperatura, $z^2 \epsilon^2 u$ es mayor para el ClNa que para el ClK, por las razones arriba mencionadas.

Como η (y por lo tanto u) es un promedio temporal, puede ocurrir que dos iones interactúen durante más tiempo a una cierta distancia a_1 , mayor que otra a_2 . En consecuencia, no es de extrañar que u pueda aumentar aunque a crezca, tanto en función de la concentración como en función de la temperatura.

Volvamos ahora a los valores de a , ya utilizados en el cálculo, y su variación con la concentración y la temperatura.

Aunque en general se acostumbra adoptar valores constantes de a para una sal dada, no siempre han sido valores constantes los que permitieron un mejor ajuste con los experimentales⁽²⁹⁾. Ha sido se-

TABLA IV: Variación de α y $z^2\epsilon^2u$ con la temperatura

T	ClK				ClNa	
	m=0,1		m=0,2		m=0,1	
	α (Å)	$z^2\epsilon^2u$ (ergs. 10^{14})	α (Å)	$z^2\epsilon^2u$ (ergs. 10^{14})	α (Å)	$z^2\epsilon^2u$ (ergs. 10^{14})
273	6,87	1,23	7,53	1,41	8,54	1,59
278	7,12	1,30	7,75	1,48		
283	7,29	1,35	7,90	1,54	8,90	1,71
288	7,46	1,40	8,14	1,61		
293	7,75	1,49	8,23	1,65		
298	7,82	1,52	8,48	1,73	8,98	1,79
303	7,91	1,55	8,57	1,77	9,17	1,85
308	8,00	1,59	8,68	1,80		
313	7,98	1,60	8,68	1,82	9,24	1,89
323					9,20	1,91
333					9,19	1,94
353					9,18	1,97
373					9,08	1,98

ñalado⁽²⁵⁾(39) que α puede depender fuertemente de la concentración, y que se obliga al parámetro a dar cuenta de otros efectos de corto alcance que aquellos para cuya explicación se lo introdujo. La variación de α con la concentración ha sido sugerida explícitamente⁽⁴⁰⁾. El diámetro α fué introducido para tomar en cuenta el volumen finito de los iones. Este volumen finito depende esencialmente del grado de hidratación⁽⁴¹⁾. Con la introducción de la constante dieléctrica en función de la concentración queda considerada la interacción ion-agua⁽⁴²⁾(43). Resulta por lo tanto natural interpretar cualitativamente el comportamiento de α tomando en cuenta la interacción de los iones con el solvente.

La figura 10 muestra que α aumenta con la concentración. Cuando

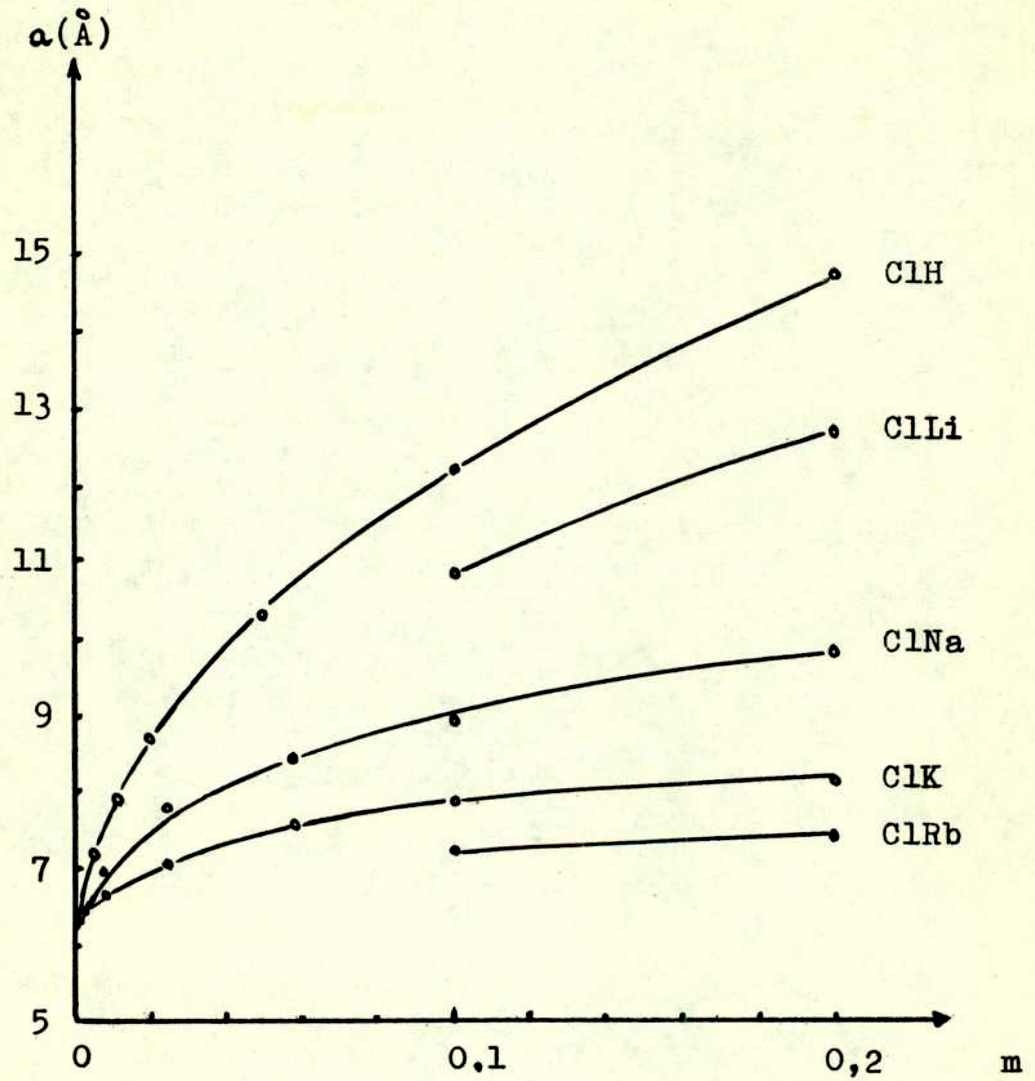


FIGURA 10: a en función de la concentración

hay pocos iones en la solución, la estructura tetraédrica de las moléculas de agua no es prácticamente afectada. Pero cuando algunos iones logran quebrar esa estructura, gracias al hecho de que la interacción ion-dipolo es mayor que la dipolo-dipolo⁽³⁸⁾, los iones que se agreguen ulteriormente a la solución podrán capturar más fácilmente moléculas de agua que ya no pertenecen a una estructura estable. Como entonces la hidratación aumenta con la concentración, α también lo hace.

Con esta imagen, es evidente que debe llegarse a una concentración (que no podemos abordar con esta primera aproximación de la teoría) donde el agua normal ya prácticamente no existe⁽⁴⁴⁾. Más allá de esa concentración, se produce una competencia de los iones por las moléculas de agua de sus capas hidratadas, y los números de hidratación medios deben forzosamente disminuir. Aunque es probable que la concentración crítica se alcance antes de $m=3$ ⁽⁴¹⁾ o aun $m=2$ ⁽³⁶⁾. Ha sido señalada, por ejemplo, una disminución del valor de α entre $m=0,2$ y $m=3$ ⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾, confirmando esta imagen.

Esta interpretación explica también por qué, para los cloruros, α decrece para pesos moleculares crecientes a una concentración y una temperatura dadas. Los iones tienen una cierta capacidad para destruir el ordenamiento de las moléculas de agua y crear un orden nuevo a su alrededor. Esta capacidad ordenante, calculada a partir de medidas de entropía⁽⁴⁷⁾, decrece al aumentar el tamaño de los cationes monovalentes considerados. Por lo tanto cationes pequeños, como Li^+ y el H^+ , debido a su capacidad ordenante, tienen mayores radios efectivos.

Nuestros valores de α son algo mayores que los encontrados más usualmente en la literatura, pero menores que otros datos como radios aparentes de algunos iones⁽⁴⁸⁾, resultantes de la hidratación.

La figura 11 muestra la variación de α con la temperatura, para ClNa ($m=0,1$; T entre 0°C y 100°C) y ClK ($m=0,1$; $0,2-T$ entre 0°C y 40°C).

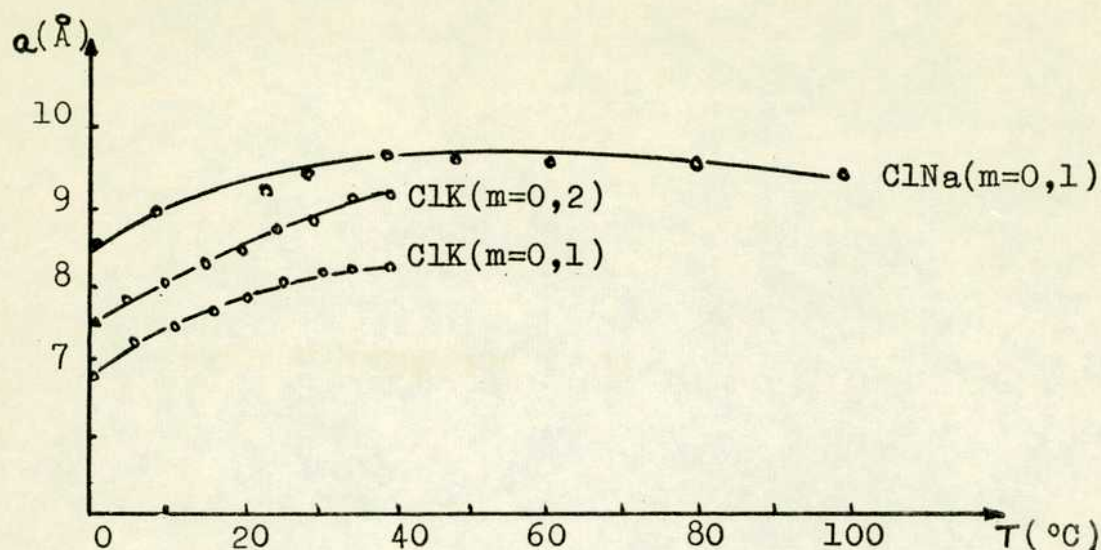


FIGURA 11: a en función de la temperatura.

Con el aumento de temperatura, una energía cinética mayor ayuda a quebrar los tetraedros del agua, y produce por lo tanto mayor hidratación. Pero cuando la mayoría de los iones está completamente hidratada, un aumento ulterior de la temperatura causará una disminución de la hidratación. Es posible que este efecto se manifieste a temperaturas más bajas para concentraciones menores, ya que habiendo menos iones, éstos se saturarán antes. Como la interacción entre un ion y la primera capa de moléculas de agua a su alrededor parece demasiado grande como para que los efectos térmicos puedan competir con ella⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾ (p.53), los procesos descritos se llevan a cabo probablemente más allá de la primera capa, en la región de transición⁽⁴⁹⁾. Nótese el achatamiento de las curvas, es decir la debilidad de los efectos descritos.

Sería interesante poder establecer la dependencia de a respecto de T para concentraciones menores. Nosotros no disponemos de los datos experimentales necesarios para hacerlo.

El coeficiente de temperatura $\frac{\partial a}{\partial T}$ ha sido discutido desde hace mucho tiempo en la literatura⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾ e incluso se le ha atribuido una forma analítica⁽⁵²⁾. Su importancia deriva del hecho de que aparece en las fórmulas de los calores de dilución (ver sección

5). Bjerrum⁽⁵⁰⁾ obtiene (a partir de la variación experimental de los calores de dilución) valores positivos de $\partial a/\partial T$ para iones poco hidratados y valores negativos para iones muy hidratados. En realidad, las curvas sugieren que aun para una misma sal, por ejemplo ClNa, la derivada puede ser negativa o positiva según la temperatura (y quizás la concentración) considerada. Los valores que nosotros obtenemos para $m=0,1$ en ClNa y ClK son respectivamente: $1,66 \cdot 10^{-10}$ cm/°K y $1,3 \cdot 10^{-10}$ cm/°K. Valores positivos de $\partial a/\partial T$ entre 0° y 45°C fueron hallados para otras sales de K⁽⁵³⁾.

Los valores de a para la figura 11 fueron calculados despreciando tanto $\partial a/\partial n$ como $\partial D/\partial n$. Veamos ahora qué efecto tiene la introducción de esas derivadas sobre el valor de a . Con los primeros valores de a se calculó $\partial a/\partial n$; introduciéndola en la fórmula (65) se volvió a calcular a . Un segundo cálculo hecho de esta manera ya arroja otra vez los mismos resultados; estos figuran en la tabla V para el ClK, viéndose a en Å para las distintas aproximaciones.

TABLA V: Efecto de la introducción de las derivadas sobre el valor de a

m	$\frac{\partial a}{\partial n} = 0 = \frac{\partial D}{\partial n}$	$\frac{\partial D}{\partial n} \neq 0$	$\frac{\partial a}{\partial n} \neq 0; \frac{\partial D}{\partial n} \neq 0$
0,0016	6,30	6,31	6,25
0,0064	6,69	6,72	6,65
0,0256	7,04	7,13	6,85
0,0576	7,58	7,77	7,47
0,1	7,93	8,24	7,92
0,2	8,44	9,00	8,50

Se ve que la variación de a no es de ninguna manera significativa.

La estimación del parámetro a en el cálculo correspondiente al IO_3K se realiza sólo para $m=0,0001$, puesto que a concentraciones más altas los datos para coeficientes de actividad⁽⁵⁴⁾ no pa-

recen de fiar. Obtenemos un valor de $6,8\text{\AA}$; la teoría de Debye-Hückel da, con los mismos datos, $a = -14\text{\AA}$.

En el caso del NO_3K no tenemos datos para la variación de la constante dieléctrica con la concentración. Pero tomando en cuenta que D para $m=0,1$ varía entre 76,54 y 77,54 para las sales estudiadas, y el error que puede afectar a estas cantidades⁽⁵⁴⁾, tomamos $D = 77,54$ para el NO_3K . Obtenemos así $a = 5,4\text{\AA}$. Este valor, más bajo que los demás a la misma concentración, se explica por el fuerte carácter "destructor de estructura" alrededor suyo que posee el ion NO_3^- ⁽⁴⁹⁾.

4. SOBRE EL LIMITE DE VALIDEZ DE LA TEORIA

Frank y Thompson⁽²⁶⁾ dan como límite de validez para la teoría

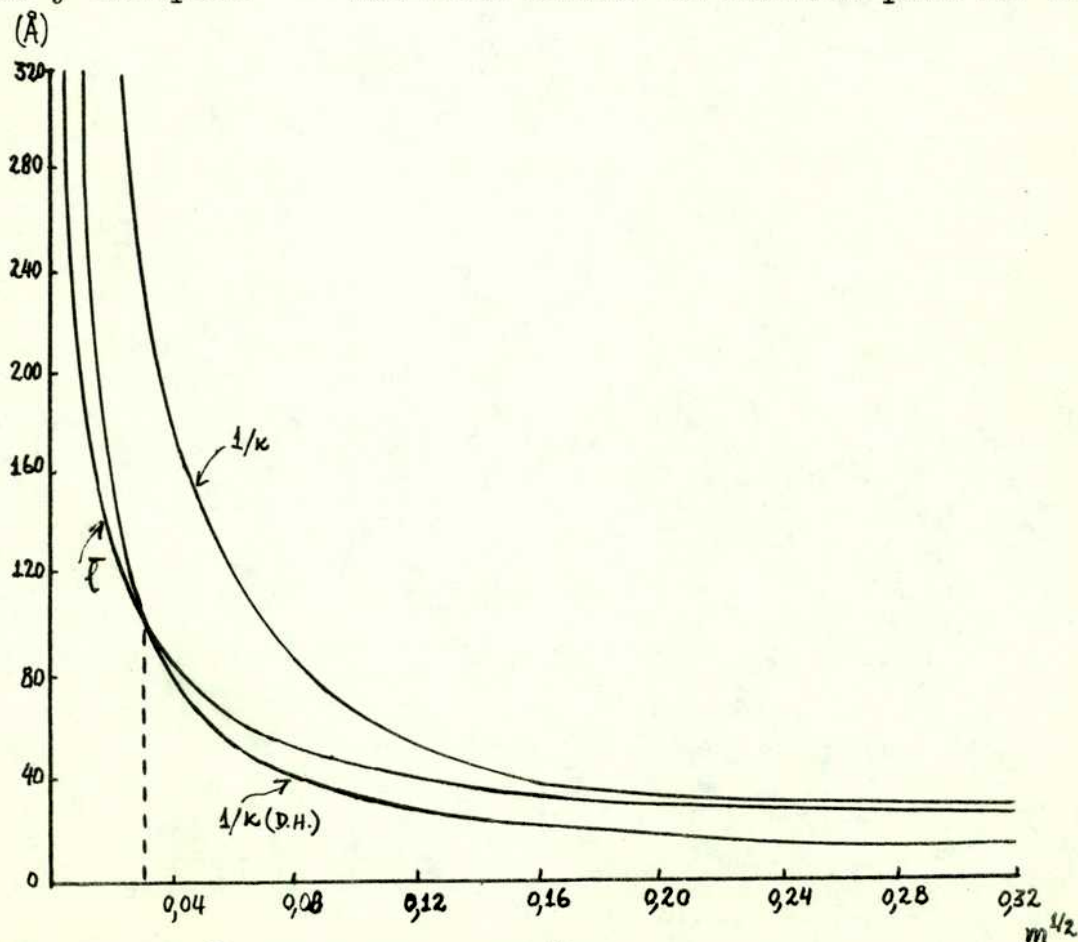


FIGURA 12: $1/\kappa$ y \bar{l} en función de $m^{1/2}$; comparación con la teoría de Debye-Hückel.

de Debye-Hückel la concentración $m=0,001$, concentración por encima de la cual $1/\kappa$ se vuelve menor que \bar{l} , la distancia media entre dos iones de la solución. La Fig.12 representa $1/\kappa$ (de Debye-Hückel y nuestro) y \bar{l} en función de $m^{\frac{1}{2}}$; se ve que desde este punto de vista nuestro desarrollo es perfectamente satisfactorio hasta más allá de $m=0,1$. Hasta esa concentración, $1/\kappa \geq 3a$. Consideramos que, aunque ese límite está por debajo del que establecen Fuoss y Onsager⁽⁵⁶⁾, con un criterio diferente del de Frank y Thompson, no es menos razonable.

La expresión de Debye-Hückel para β , aun en su forma no lineal (39), no prevé un efecto de saturación para valores muy grandes de $ze\psi/kT$, como sería de desear⁽⁵⁵⁾. Nuestras ecuaciones (48) y (50), en las que no se ha hecho aún ninguna aproximación, muestran que para $ze\psi/kT \rightarrow \infty$, ξ y δ son del mismo orden, y por lo tanto en ese límite $\beta/ze\psi \rightarrow 1$. Encontramos así el efecto de saturación. No es de extrañar que no lo encontremos en la aproximación lineal.

5. CALORES DE DILUCION

A partir de los desarrollos de la sección 2, se puede obtener fácilmente^(33,p.61) una fórmula que permita calcular los calores integrales de dilución L .

Siendo

$$L = W - T \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_v \quad (68)$$

reemplazando W por la expresión correspondiente (64), y refiriendo el calor de dilución a un mol (\bar{L}), queda

$$\bar{L} = T b_1' \left[\left(\frac{1}{T} - \frac{\partial S / \partial T}{S} + \frac{\partial D / \partial T}{D} \right) y_1 + y_2 - y_3 \right] \quad (69)$$

donde

$$b_1' = - \frac{4,023889 \cdot 10^{-7} z^3 e^3 N' S}{D} \quad (N', \text{número de Avogadro}) \quad (70)$$

$$y_1 = \int_0^1 \frac{\Omega^{1/2} \lambda^2 d\lambda}{Q} \quad ; \quad y_2 = \int_0^1 \frac{\lambda^2 \partial \Omega / \partial T d\lambda}{2 Q \Omega^{1/2}} \quad ; \quad y_3 = \int_0^1 \frac{\Omega^{1/2} \lambda^2 \partial Q / \partial T d\lambda}{Q^2}$$

No disponiendo por el momento de datos experimentales de confianza que nos permitan extender el cálculo a otras sales, nos limitaremos a dos sales tipo: ClNa y ClK.

Para los valores de $a, u, \partial a / \partial T$ y $\partial u / \partial T$ usaremos los obtenidos con nuestra teoría en las secciones anteriores. Como no disponemos de valores para $\partial a / \partial T$ y $\partial u / \partial T$ por debajo de $m=0,1$, adoptaremos para todas las concentraciones en estudio los valores obtenidos para aquella concentración. Para $\partial D / \partial T$ tomaremos (como es usual) $\partial D_0 / \partial T$, y optaremos por el valor $-0.363^{(57)}$.

Observando la fórmula (69), vemos que el término entre paréntesis puede escribirse $\frac{3}{2} \left(\frac{1}{T} + \frac{\partial D / \partial T}{D} \right)$ y es negativo en los casos que pueden interesar. Como b_1' es negativo e y_1 positivo, el signo de \bar{L} dependerá de los signos y magnitudes relativas de y_2 e y_3 . Puede ocurrir "a priori" que valores particulares de y_2 e y_3 permitan que \bar{L} asuma valores negativos, como sucede experimentalmente con algunas sustancias. Esta es una ventaja sobre la fórmula correspondiente de Debye-Hückel, que sólo prevé valores positivos.

En la tabla VI se ven los resultados teóricos con distintas aproximaciones, y los valores experimentales⁽⁵⁹⁾. El acuerdo entre las últimas columnas parece razonable, teniendo en cuenta las aproximaciones mencionadas para el uso de las derivadas y considerando que pequeñas imprecisiones (8%) en el valor de $\partial D / \partial T$ afectan enormemente (30%) las estimaciones teóricas de \bar{L} (33, p.167)⁽⁵⁹⁾.

La pendiente teórica que obtenemos es de $356 \text{ cal mol}^{-3/2} \text{ lt}^{1/2}$, que se compara favorablemente con la pendiente límite media experimental, de $400 \text{ cal mol}^{-3/2} \text{ lt}^{1/2}$ (59).

La figura 13 ilustra bien la sensibilidad del calor de dilución del ClNa a las derivadas $\partial a / \partial T$, $\partial u / \partial T$, $\partial D / \partial T$, que entran en la

TABLA VI: Calores de dilución calculados con distintas aproximaciones.

	m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ClK	0,0016		7,3	8,8	9,1	11,0	11,4	10,1	11,9	12,3	15
	0,0064		14,3	17,5	18,7	20,3	21,7	20,5	22,1	23,5	30
	0,0256		28,4	34,5	36,0	37,5	42,5	39,3	40,9	45,9	52
	0,0576		47,2	55,9	55,9	56,6	61,6	60,7	61,4	66,4	68
	0,1		71	79,9	79,8	79,8	79,8	85,8	85,8	85,8	78
ClNa	0,0016	7,2	7,2	9,6	10,5	13,0	13,3	11,4	13,9	14,2	16
	0,0064	14,3	14,3	19,4	20,7	23,4	24,6	22,5	25,2	26,3	31
	0,0256	28,5	28,6	35,8	38,1	39,9	43,6	41,4	43,2	46,9	55
	0,0576	42,8	46,1	54,1	55,1	56,1	60,5	59,8	60,8	65,2	70
	0,1	56,6	69	75,6	76,1	76,1	76,1	82,1	82,1	82,1	82

1: $\partial D/\partial T = -0,354$; $\partial a/\partial T = 0$; $\partial u/\partial T = 0$

2: " ; $\partial a/\partial T \neq 0$ para 0,1 y 0,0576; $\partial u/\partial T = 0$

3: " ; " ; $\partial u/\partial T$ extrapol. para $m < 0,1$

4: " ; " ; otro " " para $m < \text{que } 0,1 (> \text{que en } 4)$

5: " ; " ; $\partial u/\partial T$ de $m=0,1$ para todos

6: " ; $\partial a/\partial T$ de 0,1 ; "

7: $\partial D/\partial T = -0,363$; $\partial a/\partial T$ de 3 ; $\partial u/\partial T$ de 3

8: " ; " ; $\partial u/\partial T$ de 0,1

9: " ; $\partial a/\partial T$ de 0,1 ; "

10: Experimentales

fórmula (69).

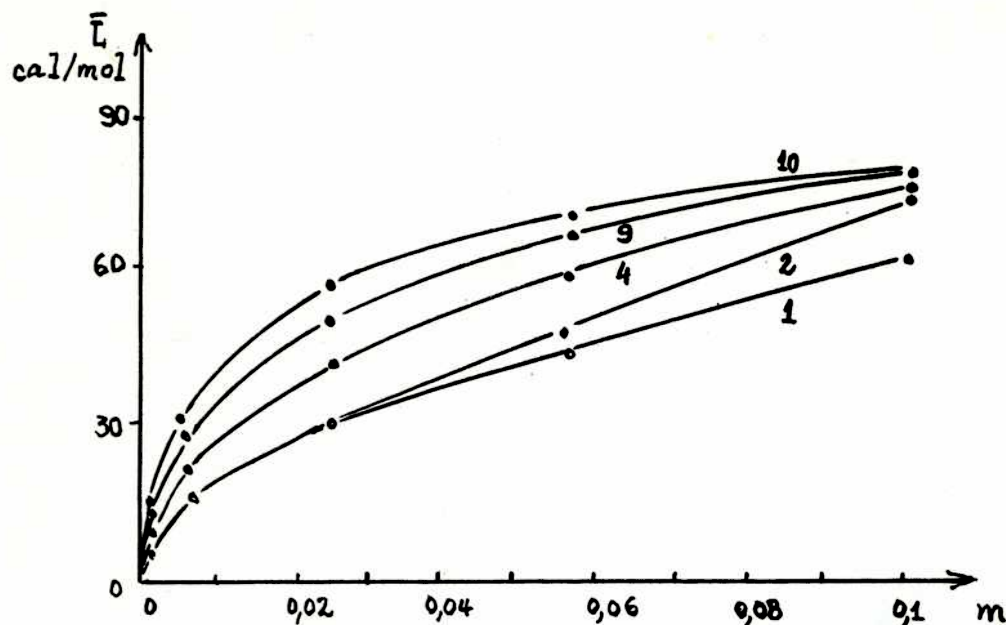


FIGURA 13: Calor de dilución del ClNa; las aproximaciones corresponden a la tabla VI.

Por ejemplo, $\partial a / \partial T$ es muy pequeña, del orden de 10^{-10} cm/ $^{\circ}$ K. Sin embargo, el despreciarla puede llegar a afectar los valores de \bar{L} en 14%.

Por lo tanto, a pesar de las limitaciones y aproximaciones de este cálculo, los calores de dilución obtenidos confieren un cierto respaldo cuantitativo a las cantidades $a, u, \partial a / \partial T, \partial u / \partial T$ que hemos discutido más arriba.

6. CONCLUSIONES

El modelo aplicado, que estudia las modificaciones a la teoría de Debye-Hückel cuando se introduce la interacción entre los primeros vecinos de la nube iónica, conserva su validez —en la aproximación lineal que hemos considerado— hasta más allá de $m=0,1$.

Los valores de la energía de interacción entre primeros vecinos muestran un orden razonable y el comportamiento de esta energía para los cloruros alcalinos a 25° C puede ser interpretado en función de los datos experimentales.

Se obtiene una forma analítica para la interacción entre primeros vecinos en función de la concentración que es proporcional a $m^{1/6}$

El parámetro α no es constante en función de la concentración y temperatura.

Los valores obtenidos para $\partial\alpha/\partial T$ y $\partial u/\partial T$ permiten calcular los calores de dilución en acuerdo satisfactorio con los datos experimentales hasta $m=0,1$.

Se hallan valores, físicamente plausibles, del parámetro α para IO_3K y NO_3K .

NOTA: Los cálculos se han hecho con la computadora UNIVAC 1105 del "Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística" y con la Mercury de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales; para ambas realizamos los programas correspondientes.

IV-DESARROLLOS ULTERIORES

Los resultados obtenidos sugirieron algunos problemas que encararemos con el presente modelo.

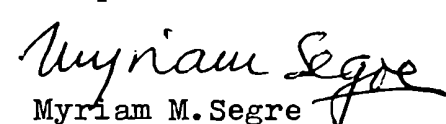
Cuando efectuamos los cálculos correspondientes a la teoría de condensación para dos componentes (pág.24), supusimos solamente interacción entre primeros vecinos de especie diferente ($\eta_{12} \neq 1$). Estudiaremos el comportamiento de la temperatura crítica al variar θ_2 , en el caso de que $\eta_{11} \neq 1$, o $\eta_{22} \neq 1$.

El modelo se puede aplicar también a fenómenos de fusión, estudiando más en detalle las vibraciones de las que habla Raman (suponiendo, por ejemplo, que cerca del punto de fusión los osciladores de un cristal se comportan como osciladores anarmónicos). Y se puede utilizarlo en una teoría de líquidos en que el volumen libre se suponga función del orden, aproximación que hasta el momento no se ha propuesto.

Los desarrollos que se han demostrado fructíferos en teoría de electrolitos se pueden aplicar al cálculo de otras propiedades comparables con la experiencia; por ejemplo, conductividad de electrolitos. Extenderemos los cálculos a otras sales cuando dispongamos de los datos necesarios (constantes dieléctricas, coeficientes de actividad, densidades). Haremos el desarrollo riguroso de la teoría, resolviendo la ecuación de Poisson que resulta de la fórmula (48). De esta manera podremos considerar también soluciones concentradas.

El modelo se puede combinar con el de Ising para estudiar algunas propiedades en sólidos. Con el modelo de Ising en una dimensión y el de Cernuschi en las otras dos, calcularemos puntos críticos y calores específicos; aprovechando la exactitud del modelo de Ising unidimensional, y de una manera más sencilla que con el tridimensional.


FELIX CERNUSCHI


Myriam M. Segre

BIBLIOGRAFIA.

- (1) J.A. Barker-Lattice theories of the liquid state, Pergamon Press, N.York(1963)
- (2) J.E.Mayer & M.G.Mayer-Statistical Mechanics, Wiley, N.York(1940), ver capítulo sobre gases imperfectos.
Véanse por ejemplo los trabajos de T.Morita & K.Hiroike-Progr. Theor.Phys.23,1003(1960);24,317(1960);25,537(1961)
- (3) Stewart-Phys.Rev.30,232(1927);31,174(1928);32,726(1930);37,9(1931)
- (4) Frenkel-Theory of liquids, Dover, N.York(1955)
- (5) E.W.Elcock-Order-disorder phenomena, Methuen, London(1956)
- (6) E.Ising-Zeit.f.Physik 31,253(1925)
- (7) H.A.Kramers & G.H.Wannier-Phys.Rev.60,252(1941)
- (8) K.Huang-Statistical Mechanics, Wiley, N.York(1963), caps.16 y 17
- (9) C.N.Yang-Phys.Rev.85,809(1952)
- (10) W.L.Bragg & E.J.Williams-Proc.Roy.Soc.A145,699(1934)
- (11) D.ter Haar-Elements of Statistical Mechanics, Rinehart, N.York (1958), cap.IX
- (12) H.Bethe-Proc.Roy.Soc.A150,552(1935)
- (13) H.Eyring-J.Chem.Phys.4,283(1936)
- (14) F.Cernuschi-Proc.Camb.Phil.Soc.34,392(1938)
- (15) a-F.Cernuschi & H.Eyring-J.Chem.Phys.7,547(1939)
F.Cernuschi-Tesis, Cambridge(1938)
b-J.E.Mayer-J.Chem.Phys.5,67(1937)
D.ter Haar-Proc.Camb.Phil.Soc.49,130(1953)
R.L.Liboff-comunicación privada
- (16) F.Cernuschi-Revista de Matemáticas y Física Teórica de la Universidad de Tucumán 2,95(1941)
- (17) J.Kirkwood-J.Chem.Phys.7,908(1939)
- (18) F.Cernuschi & M.Segre-J.Chem.Phys.36,412(1962)
- (19) Raman-Proc.Indian Acad.of Sci. XLIII,Nº6,sec.A,327(1956);
XLIV,Nº3,sec.A,99(1956);XLIV,Nº4,sec.A,153(1956);XLIV,Nº6,sec.A,

- 361(1956);XLV,N°2,sec.A,1(1957)
- (20)P.Debye & E.Hückel-Phys.Z.24,185(1923)
- (21)R.H.Fowler & E.A.Guggenheim-Statistical Thermodynamics,Cambridge
(1956),p.405
- (22) Onsager-Phys.Z.28,277(1927);Chem.Rev.13,73(1933)
- (23)J.Kirkwood-J.Chem.Phys.2,767(1934)
- (24)J.Kirkwood & Poirier-J.Phys.Chem.58,591(1954)
- (25)Devanathan-J.Sci.Industr.Res.20B,256(1961);20B,262(1961);
20B,269(1961);20B,273(1961)
- (26)H.S.Frank & P.T.Thompson-J.Chem.Phys.31,1086(1959)
- (27)E.Salpeter-Ann.Phys.(N.Y.)5,183(1958)
- (28)J.Cohn-The Physics of Fluids 6,21(1963)
- (29)Gronwall,La Mer & Sandved-Phys.Z.28,358(1928)
- (30)Bjerrum-Kgl.Danske Vid.Selsk.,Math.-fys.Medd.7,N°9(1926)
- (31)F.Cernuschi,M.Giambiagi,M.Segre-Notas de Física del CBPF,Vol.
IX,N°8(1962)
- (32)Harned & Owen-The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions,
Reinhold(1954)-cap.III
- (33)H.Falkenhagen-Electrolytes,Alcan,Paris(1934),p.266
- (34)J.B.Hasted,D.M.Ritson & C.H.Collie-J.Chem.Phys.16,1(1948)
- (35)A.Takahashi-Busseiron Kenkyu 96,1(1956)
- (36)T.Satoh-J.Phys.Soc.Japan 17,279(1962)
- (37)Conway-Electrochemical Data,Van Nostrand(1952)
- (38)Gurney-Ionic Processes in Solution,McGrawHill(1953)
- (39)R.A.Robinson & R.H.Stokes-Electrolyte Solutions,Butterworths,
London(1959),p.235
- (40)C.Déjak & I.Mazzei-Ann.di Chim.47,1044(1957)
- (41)M.Eigen & E.Wicke-Z.Elektrochem.56,551(1952)
- (42)E.Hückel-Phys.Z.26,93(1925)
- (43)P.S.Yastremskii-Zhur.Strukt.Khim.2,268(1961)
- (44)T.Satoh-J.Phys.Soc.Japan 15,1134(1960)

- (45) Rysselberg & Eisenberg—*J. Am. Chem. Soc.* 62, 451 (1940)
- (46) S. Kilpi—*Suomen Kemislehti*, 34B, 165 (1961)
- (47) H. S. Frank & M. W. Evans—*J. Chem. Phys.* 13, 507 (1945)
- (48) H. J. Creighton & W. A. Koehler—*Electrochemistry*, Wiley (1951)
- (49) H. S. Frank & Wen Yang Wen—*Disc. Far. Soc.* 24, 133 (1957)
- (50) Bjerrum—*Trans. Far. Soc.* 23, 445 (1927)
- (51) P. Gross & O. Halpern—*Phys. Z.* 26, 493 (1925)
- (52) G. Scatchard & L. Epstein—*Chem. Rev.* 30, 211 (1942)
- (53) H. Brusset & M. Kikindal—*Bull. Soc. Chim.* p. 1150 (1962)
- (54) Lewis & Linhart—*J. Am. Chem. Soc.* 41, 1952 (1919)
- (55) M. Eigen & E. Wicke—*J. Phys. Chem.* 58, 702 (1954)
- (56) R. Fuoss & L. Onsager—*J. Phys. Chem.* 61, 668 (1957)
- (57) T. T. Jones & R. M. Davies—*Phil. Mag.* 28, 307 (1939)
- (58) Landolt & Börnstein, *Erg. Bd. II/2*, S. 1536
- (59) Hamer—*The Structure of Electrolytic Solutions*, Wiley, N. York
(1959) cap. 9