

ANÁLISIS TEÓRICO DE LA SUBLIMACION Y DEL PUNTO TRIPLE

N. Barraza

Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Departamento de Física,
Paseo Colón 850, 1063 Buenos Aires

Se desarrolla una teoría del proceso de sublimación y la existencia del punto triple sobre la base de: a) la teoría de producción de agujeros en sólidos como una función de la temperatura y la presión, y; b) la teoría de adsorción de un gas sobre la superficie de un sólido, siendo ambos de la misma sustancia.

El fenómeno de sublimación es explicado combinando las dos teorías mencionadas arriba. Un agujero es producido cuando una partícula en la superficie del sólido se mueve a una capa sobre esta. La curva de sublimación es obtenida considerando que esta probabilidad es igual a aquella de que la partícula pase de la posición anterior a la fase gaseosa, y a la correspondiente a la transición desde el gas a la fase de adsorción para una dada presión y temperatura. Con esta curva y la de fusión obtenida de la teoría de agujeros en líquidos, el punto triple es calculado como la intersección de ambas. Resultados muy satisfactorios son obtenidos para el Ar.

DESARROLLO

No se conoce una teoría satisfactoria de los procesos de sublimación y fusión que permita determinar el punto triple. Sólo hemos encontrado dos trabajos^{2,7}, en los que se establecen las ecuaciones de los estados sólido, líquido y gaseoso sobre la base de hipótesis carentes de un claro significado físico, y que, consecuentemente, no alcanzan a explicar propiedades observables en general.

La curva de sublimación se obtiene considerando por un lado el equilibrio entre las partículas de la capa de adsorción sobre la superficie y las partículas del vapor, análogamente al proceso de adsorción de un gas por una superficie, estudiado por muchos autores. En nuestro caso utilizaremos la isoterma de adsorción de Fowler^{8,9,4,6},

$$\frac{\vartheta}{1-\vartheta} = \frac{Ph^3 V_s(T) \rho e^{\alpha_g/KT}}{(2\pi m)^{3/2} (KT)^{5/2} b_g(T)} \quad (1)$$

donde ϑ es la proporción de lugares de adsorción ocupados, $b_g(T)$ es la función de partición correspondiente a los grados internos de libertad por partícula, ρ es el factor que incrementa la entropía por partícula en K (de esta manera tenemos en cuenta la movilidad de las partículas en la capa de adsorción considerando su entropía comunal análogamente como en gases y líquidos), α_g es la energía necesaria para transportar una partícula de la capa de adsorción al gas. Este importante término es, en valor absoluto, la energía que vincula una partícula de la mencionada capa al sólido, dada por la energía de enlace multiplicada por el número de víncu-

los de cada partícula. Depende consecuentemente de la estructura cristalina de la sustancia: para un cristal cúbico de caras centradas es $\alpha_g = 4|e|$. El término $V_s(T)$ representa los estados de vibración por partícula en la capa de adsorción, lo hemos calculado con la aproximación de Einstein considerando oscilaciones unidimensionales y una dada temperatura característica:

$$V_s(T) = \frac{e^{-\vartheta_c/2T}}{1 - e^{-\vartheta_c/T}} \quad (2)$$

La mencionada temperatura característica se calcula para dar el correcto valor del punto triple, el valor para el Ar es menor que la temperatura característica de Einstein,

$$\vartheta_c = 37.59^\circ \text{K} \quad \vartheta_E = 60^\circ \text{K}$$

Por otro lado debe considerarse el equilibrio termodinámico entre las partículas de la fase de adsorción y las de sólido. Este proceso, para que esté en equilibrio con el anterior, debe dar la misma proporción de lugares de adsorción ocupados ϑ .

En un centro de adsorción la energía potencial, de acuerdo con el número de vínculos, es 4ϵ , y en la superficie del sólido la misma vale 8ϵ para un cristal cúbico de caras centradas. La relación entre la probabilidad que una partícula esté en la capa de adsorción que se encuentre en la superficie está dada por los correspondientes factores de Boltzmann,

$$\frac{\vartheta}{1-\vartheta} = \frac{e^{-2\alpha_{KT}}}{e^{-\alpha_{KT}}} \quad (3)$$

La curva de sublimación se obtiene finalmente igualando las expresiones (1) y (3), lo cual da para la presión:

$$P = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (KT)^{5/2} b_g(T) \frac{e^{-2\alpha_s/KT}}{\rho V_s(T)} \quad (4)$$

Esta expresión se grafica en la figura 1 para el Ar, considerando el término $b_g(T)$ igual a la unidad por ser el Ar una sustancia monoatómica.

La curva de fusión que utilizaremos es la obtenida en⁵ de acuerdo con la teoría de agujeros en líquidos³; en la referencia citada se obtiene para la función de partición de configuración del estado líquido:

$$Q_{N_0}(T) = \frac{[\tau(N_0 + N)]^N}{N!} \exp \frac{z}{2} \frac{N^2}{N + N_0} \frac{\epsilon}{KT} \quad (5)$$

siendo la del sólido:

$$Q_{N_0}(T) = \tau^N \exp \frac{z}{2} N \frac{\epsilon}{KT} \quad (6)$$

en la cual τ es el volúmen de la celda unitaria, que corresponde al volúmen libre de la partícula en el sólido, y N_0 es el número de agujeros en el estado líquido.

Con las funciones anteriores, igualando los potenciales químicos, se obtiene la curva de fusión:

$$\frac{P\tau}{KT} = \left[\frac{1}{1+x} + \frac{1}{1+x} \ln(1+x) \right] - \frac{z}{2} \frac{|\epsilon|}{KT} \frac{x}{(1+x)^2} \quad (16)$$

La proporción de agujeros $x = N_0 / N$, es igual a la proporción de cambio de volúmen en la fusión respecto del volúmen del sólido. Dicha proporción varía con la presión, como puede verse para el Ar de datos presentados en (1) y (10); nosotros hemos tomado para los cálculos $x = 0.116$ para la temperatura del punto triple y $x = 0.1$ para $\epsilon / KT = 1.4$. La curva de fusión está graficada en la figura 1.

CONCLUSION

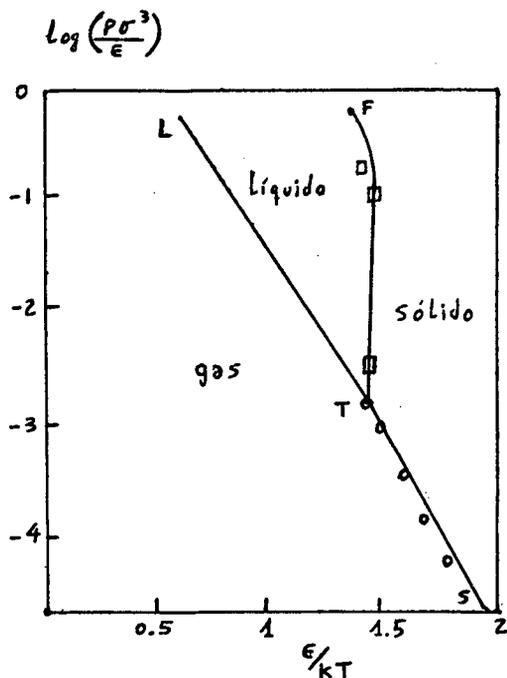
Este trabajo demuestra que la teoría de agujeros da una explicación muy satisfactoria de las transiciones de fase, con una sólida base conceptual y resultados que concuerdan con los experimentos. A la vez, se ha logrado una explicación física del proceso de sublimación y del punto triple. Es de hacer notar que teniendo en cuenta los términos despreciados en la ecuación (2), se puede obtener el punto triple para sustancias complejas, proporcionando nuevos resultados para confrontar con la experiencia.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado bajo la dirección del Dr. Ing. Félix Cernuschi.

BIBLIOGRAFIA

1. Barker J.A. "Lattice theories of the liquid state", The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Vol. 1, (1963). Pergamon Press Ltd.
2. Bokun G. S. et. al., Sov. Phys. Dokl. vol.18, no.10 (1974).
3. Cernuschi F. y Eyring H., J. Chem. Phys., 7,



$$\begin{aligned} \vartheta &= 3.405 \text{ \AA} \\ \epsilon &= 167 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \\ K &= 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Fig 1. Curvas presión-temperatura del Ar. En línea llena se indican las curvas experimentales, TS de sublimación, TL de vaporización, TF de fusión, resultados de la curva de fusión ec. (16) se muestran así, la curva de sublimación ec. (4) se muestra así.

- 547, 1939.
4. Cernuschi F. "Estudio estadístico de la adsorción de gases por superficies", Rev. del C.E.I. Univ. de Buenos Aires, no. 438, 439 y 440. Dic. 1938.
 5. Cernuschi F. "Teoría de transiciones sólido-líquido y líquido-vapor", Academia Nacional de Ciencias de Bs.As. no.3. (1984).
 6. Cernuschi F. Comp. Rendus, 21 Feb. 1938.
 7. Chan E. y Tanaka T. Physica A (Netherlands), vol. 89 A, no.1 Oct. 1977.
 8. Fowler R. H. Proc. Camb. Ph. Soc., 31, p.260.
 9. Fowler R. H. Statistical Mechanics, Camb. 2nd. ed. (1936).
 10. Eyring H. Statistical Mechanics and Dynamics. J. W. & S. 1964.